

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

PHOTOISOMERISATIONS DE SYSTEMES POLYENIQUES

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

par

Alain BARTISSOL

Licencié ès-Sciences Physiques

Ingénieur E. N. S. C. M.

soutenue le 8 janvier 1966 devant la commission d'examen

JURY : MM. M. MOUSSERON, *Professeur*

R. JACQUIER, *Professeur*

H. CHRISTOL, *Professeur*

M^{me} M. MOUSSERON, *Maître de Recherches au C.N.R.S.*

Président

} *Assesseurs*

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

PHOTOISOMERISATIONS DE SYSTEMES POLYENIQUES

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

par

Alain BARTISSOL

Licencié ès-Sciences Physiques

Ingénieur E. N. S. C. M.

soutenue le 8 janvier 1966 devant la commission d'examen

JURY : MM. M. MOUSSERON, *Professeur*

R. JACQUIER, *Professeur*

H. CHRISTOL, *Professeur*

M^{me} M. MOUSSERON, *Maître de Recherches au C.N.R.S.*

Président

} *Assesseurs*

L I S T E des P R O F E S S E U R S

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY, J. FALGUEIRETTES

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

<u>PROFESSEURS HONORAIRES</u> :	R. JACQUES	E. TURRIERE	J. GRANIER
	M. CASTEFAS	J. SOULA	
	E. CARRIERE	G. DENIZOT	

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.L. EMBERGER	Botanique
M.Ch. BOUHET	Physique
M.P. MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale
M.J.P. ROIG	Physique
M.P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Melle O. TUZET	Zoologie
Melle G. CAUQUIL	Chimie
M.G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.J. SALVINIEN	Chimie-Physique
Melle A.M. VERGNCUX	Physique
M.J. AVIAS	Géologie
M.P. VIELES	Chimie
M.J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M.E. KAHANE	Chimie Biologique
M.F.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.B. CHARLES	Mathématiques Pures
M.R. JOUTY	Physique
M.J. MOTTE	Biologie Végétale
M.P. DUMONTET	Physique
M.R. LEGENDRE	Zoologie
M.I. ASSENMACHER	Physiologie Animale

M.A. CASADEVALL
 M.B. PISTOULET
 M.Ch. ROUMIEU
 M.A. POTIER
 M.R. LAFONT
 M.R. JACQUIER
 M.J. FALGUEIRETTES
 Mme J. CHARLES
 M.P. CAILLON
 M.J. ROUZAUD
 M.Ch. SAUVAGE
 M.H. CHRISTOL
 M.A. MARTINEAU

Chimie Organique
 Physique
 Analyse Supérieure
 Chimie Minérale
 Physique
 Chimie
 Minéralogie
 Mathématiques
 Physique
 Chimie
 Botanique
 Chimie (E.N.S.I.)
 Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme M.L. de POUQUES
 M.P. MURAOUR
 Mme M. LAFON
 M.M. MATTAUER
 M.G. TOURNE
 M.L. EUZET
 M.J. REMY
 Mme G. VERNET
 M.H. ANDRILLAT
 M.P. DEMANGEON
 M.A. BONNET
 M.A. SAVELLI
 M.G. DELOUPY
 M.L. GRAMBAST
 M.J.P. LAFON
 Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET
 M.E. GROUBERT
 Mme H. GUASTALLA

Botanique (C.S.U. P.)
 Géophysique Appliquée
 Mathématiques
 Géologie
 Chimie
 Zoologie (C.S.U. P.)
 Géologie
 Biologie Animale
 Astronomie
 Géologie
 Botanique
 Physique
 Physique
 Botanique
 Mathématiques
 Géologie (C.S.U. P.)
 Physique
 Biologie Physico-Chimique

MAITRES DE CONFERENCES :

M.A. STEINER
 M.G. LAMATY
 M.R. GAUFRES
 M.F. PROUST
 M.A. BASSOMPIERRE
 M.R. MARTY
 M.M. MAURIN
 M.J.J. SOULIER
 M.J. PARIS
 Melle A. BAILLETTE
 M.N. ROBY

Psychophysiologie
 Chimie
 Chimie
 Géologie
 Physique
 Physiologie Animale
 Chimie
 Chimie (C.S.U. P.)
 Biologie Animale (C.S.U. P.)
 Mathématiques (C.S.U. P.)
 Mathématiques (C.S.U. P.)

Melle N. PIREYRE
M.P. MOLINO
M.L. CECCHI
M.F. DURAND

Physiologie Végétale
Mathématiques
Physique
Chimie (C.S.U. P.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC M.
M.A. STURER
M.G. BOUGNOT

Mathématiques
Mathématiques
Physique

SECRÉTAIRE PRINCIPAL :

M.E. SIAU

A MA FEMME, A MES ENFANTS

A MES PARENTS

A TOUS LES MIENS

A Monsieur le Professeur MOUSSERON

Membre Correspondant de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale
Supérieure de Chimie Montpellier.

A Monsieur le Professeur JACQUIER
Professeur à la Faculté des Sciences.

A Monsieur le Professeur CHRISTOL
Professeur à la Faculté des Sciences
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Montpellier.

A Madame MOUSSERON
Maître de Recherches au Centre National
de la Recherche Scientifique.

Respectueux hommage

A V A N T - P R O P O S

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Monsieur le Professeur MOUSSERON à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur MOUSSERON pour son accueil, son enseignement et ses judicieux conseils toujours dispensés avec bienveillance.

Je remercie Messieurs les Professeurs JACQUIER et CHRISTOL ainsi que Madame MOUSSERON pour avoir bien voulu juger ce travail.

Madame MOUSSERON a dirigé ce travail. Je la remercie pour le vif intérêt qu'elle y a porté et pour les connaissances acquises dans son laboratoire.

A tous moments, j'ai pu bénéficier de l'aide amicale de mes camarades et de la collaboration efficace des services de spectrographie et de microanalyse. Je les remercie.

Je remercie la Direction des Recherches des PRODUITS CHIMIQUES PECHINIFY-SAINT-GOBAIN qui m'a donné les moyens de réaliser cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

Dans ce travail, nous avons envisagé l'isomérisation photochimique sous l'action du rayonnement ultraviolet de systèmes polyéniques apparentés aux caroténoïdes.

A la suite de certains résultats (1) obtenus dans la série de la β ionone et dans le but de constituer une approche à l'étude de dérivés dans la série de la Vitamine A, il nous a paru logique d'étudier le comportement de systèmes intermédiaires.

Ainsi, l'irradiation de diènes, triènes, tétraènes a été tentée.

PRELIMINAIRE A L'ETUDE PHOTOCHEMIQUE DE SYSTEMES POLYENIQUES

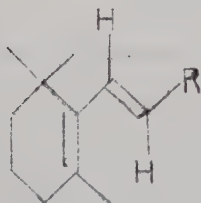
I - POLYENES

Les polyènes étudiés présentent dans leur structure un système diénique aliphatique-alicyclique commun, celui de la β ionone et se différencient par le degré de conjugaison de leur chaîne latérale, le nombre et la place des substituants méthyles sur cette chaîne, la nature des groupements fonctionnels.

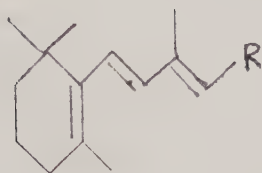
Classification

On les classe en diènes, triènes, tétraènes, pentaènes,... suivant le nombre de doubles liaisons $C = C$ conjuguées, c'est-à-dire sans tenir compte de la conjugaison apportée par le groupement fonctionnel.

I - Diènes



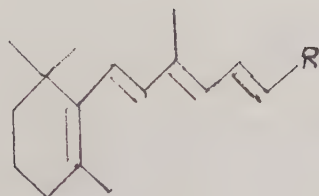
2 - Triènes



R = - CH₂OH ionylidène éthanol

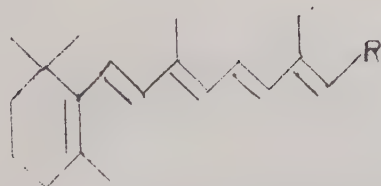
R = - CO₂Me ionylidène acétate de
méthyle

3 - Tétraènes



R = - CO₂Me ionylidène crotonate de
méthyle

4 - Pentaènes



R = - CH₂OH Vitamine A (rétinol)

R = - CH₂ - OAc Acétate de la Vitamine A
(acétate du rétinol)

Etude spectrale

L'utilisation rationnelle des renseignements donnés par la spectrographie infrarouge (vibrations d'éthylènes substitués), ultraviolette (chromophores polyéthyléniques et inhibition stérique de résonance), de résonance magnétique nucléaire (structure polyénique et dans certains cas stéréochimie autour de doubles liaisons), permet d'identifier les isomères d'une même série et de prévoir certaines variations spectrales quand on passe à un système polyénique supérieur.

a) Spectres d'absorption dans l'ultraviolet

L'inhibition stérique partielle de résonance entre la chaîne latérale et le cycle (2) se traduit par deux maxima d'absorption et une diminution de l'intensité de la bande principale d'absorption par rapport à celle de systèmes polyéniques de même degré mais ne présentant pas de gêne stérique.

Maxima d'absorption

- l'un correspond au chromophore partiel de la chaîne latérale

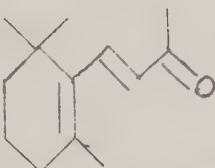
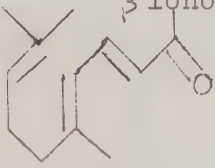
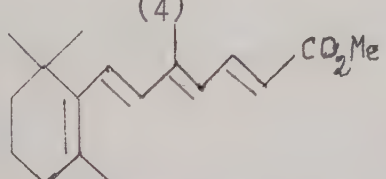
- l'autre, situé vers de plus grandes longueurs d'onde, correspond au chromophore du système totalement conjugué.

Ces deux maxima sont assez éloignés pour des systèmes peu conjugués.

Lorsque la conjugaison augmente, la première bande d'absorption se déplace vers la bande principale d'absorption.

Quand les deux maxima deviennent indiscernables, la bande résultante est due à une combinaison des deux chromophores dont il est difficile d'évaluer la participation individuelle (3).

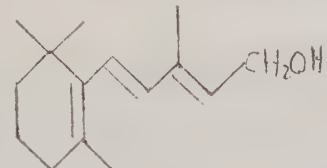
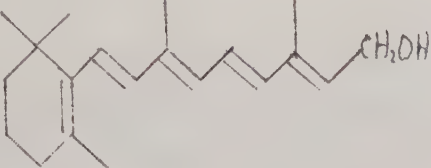
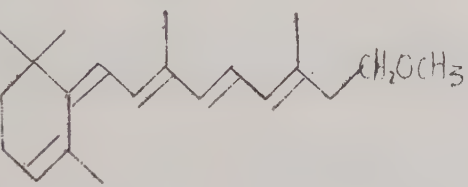
Le tableau suivant fait ressortir les différences entre les spectres de polyènes étudiés et de polyènes homologues aliphatiques (4).

n	Polyène β Polyène aliphatique	λ_1 (m μ)	λ_2	$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$	ϵ_1	ϵ_2
2	 3 ionone	223	296	73	6 000	10 000
	 pseudo ionone		291			21 800
3	 β ionylidène acétate de méthyle 9 trans	258	304	46	13 500	15 600
	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CO}_2\text{H}$ acide octatriénique		303 (H)			37 000
	 β ionylidène crotonate de méthyle 9 trans	334			30 000	
4	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CO}_2\text{H}$ acide décatétraénique (4)		332 (H)			49 600

H: Hexane; non spécifié: Ethanol 95°.

Effets hypochrome et hypsochrome

OROSHNIK (5) a comparé les spectres U.V. des polyènes présentant le système diénique β ionyle (série β) et des polyènes homologues présentant le système rétroionyle (série R) (voir terminologie chapitre III). Il montre, que par rapport aux polyènes R, les polyènes β présentent une dégradation hypochrome de la bande principale d'absorption et un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption.

n	β R	λ_2 λ	$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda$	$\frac{\epsilon_\beta}{\epsilon_R}$
3		265		11 800
		285	- 20	29 300
4		326		51 000
		348	- 22	53 700

b) Spectres d'absorption dans l'infrarouge

Vibration de déformation $\int$ (C-H) -CH=CH- hors du plan de la liaison éthylénique

Les spectres infrarouges peuvent présenter un déplacement de la bande correspondant à la vibration de déformation $\int$ (C-H) du système CH=CH trans 7-8 pour des isomères d'une même série. Ce déplace-

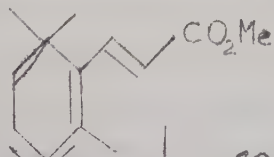
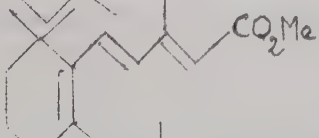
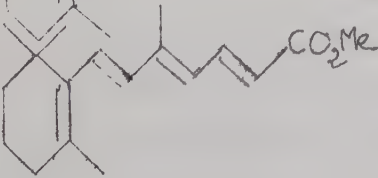
ment est lié à l'encombrement des groupements en α de cette double liaison (6). Il s'effectue vers les basses longueurs d'onde quand cet encombrement augmente. D'autre part, lorsque le nombre de systèmes $\text{CH}=\text{CH}$ trans augmente dans la molécule, l'intensité de la bande d'absorption augmente proportionnellement (7).

Les bandes associées à la vibration $\int$ (C-H) de doubles liaisons trisubstituées sont moins intéressantes.

Vibration de valence ν (C=C) d'esters

L'augmentation de la conjugaison ne modifie pas sensiblement la position de la bande ν (C-O) (8), mais provoque un déplacement bathochrome de la bande ν (C=C). Ainsi, cette bande située à 1605 cm^{-1} pour la β ionone, se situe à 1572 cm^{-1} pour le rétinol 2 (3). Toutefois, ce déplacement ne suit pas une variation régulière avec le nombre de doubles liaisons conjuguées (3).

La bande ν (C=C) peut être unique ou bien dédoublée. BLOUT, FIELDS et KARPLUS (9) indiquent que dans le cas de polyènes aliphatiques, les diènes ont deux bandes dans le voisinage de l'absorption ν (C=C), les triènes trois, les tétraènes quatre et que ces bandes sont soit des doublets, soit des multiplets supérieurs.

n	polyène	ν (C=O)	ν (C=C) cm^{-1}
2		1720	1630 - 1615
3		1715	1605
4		1715	1618 - 1595

c) Spectres de résonance magnétique nucléaire

Les spectres R.M.N. montrent des différences (déplacements chimiques et constantes spectrales) suivant la longueur de l'enchaînement polyénique et la polarité des groupements fonctionnels situés à l'extrémité de la chaîne latérale.

Pour un système peu conjugué (diène) et un groupement polaire (ester carboxylique), les deux protons 7-8 couplés mutuellement donnent un système AX. Lorsque la conjugaison augmente, et pour un même groupement polaire, ce système se rapproche d'un système AB (triènes, tétraènes) puis tend vers un système A_2 (pentaènes). Les groupements peu polaires tels que CH_2OH donnent rapidement un système A_2 pour des polyènes moyens (triènes).

Dans le cas d'esters ou d'alcools $\alpha\beta$ éthyléniques β méthylés, on peut déterminer la stéréochimie autour des doubles liaisons comme l'a montré JACKMAN (10).

II - ETUDE PHOTOCHEMIQUE

Dans la série des caroténoïdes, l'irradiation de formes trans conduit à des formes cis dont l'observation est difficile du fait de transformations secondaires accompagnant cette isomérisation. Ainsi, la zéaxanthine tout trans (undécaène) irradiée en solution dans le benzène à la lumière solaire donne le mélange suivant (II):

- 48 % zéaxanthine trans
- 11 % zéaxanthine cis
- 12 % pigments inférieurs
- 29 % caroténoïdes cristallisables.

Nous avons tenté l'irradiation de systèmes polyéniques de la série β (diènes, triènes, tétraènes) au moyen d'un rayonnement ultraviolet 200-330 $m\mu$, dans les buts suivants :

a) mettre en évidence une isomérisation trans-cis et, si elle se produit, situer à quel endroit de la chaîne elle a lieu et pour quel polyène (la β ionone, diène, s'isomérisé en 7 cis ; le rétinol, pentaène, ne s'isomérisé pas en 7 cis).

b) étudier éventuellement la formation de nouveaux produits à partir d'un isomère cis d'irradiation.

Ces isomérisations photochimiques ont été suivies par les méthodes spectrographiques citées plus haut et dont nous avons montré l'intérêt.

Dans un premier chapitre nous donnerons un aperçu des réactions photochimiques. Dans les chapitres suivants, nous étudierons le comportement photochimique de systèmes diéniques (deuxième chapitre), triéniques (troisième chapitre), tétraéniques (quatrième chapitre).

C H A P I T R E I

I - INTRODUCTION AUX TRANSFORMATIONS PHOTOCHEMIQUES

REACTIONS PHOTOCHEMIQUES

L'activation d'une molécule par une radiation électromagnétique et sa désactivation ultérieure peuvent conduire, suivant la disposition des états d'énergie et la longueur d'onde excitatrice, à diverses réactions : photoisomérisations, photopolymérisations, photodécompositions,...

ENERGETIQUE DE LA REACTION PHOTOCHEMIQUE

1) Nature de la réaction chimique

La désactivation de la molécule donnant naissance à une réaction chimique à partir de son état excité, peut s'effectuer suivant un processus dissociatif ou non dissociatif.

- Processus dissociatif (photodécomposition)

Il y a rupture homolytique d'une liaison C-C. L'énergie mise en jeu est déterminée par la longueur d'onde de la radiation excita-

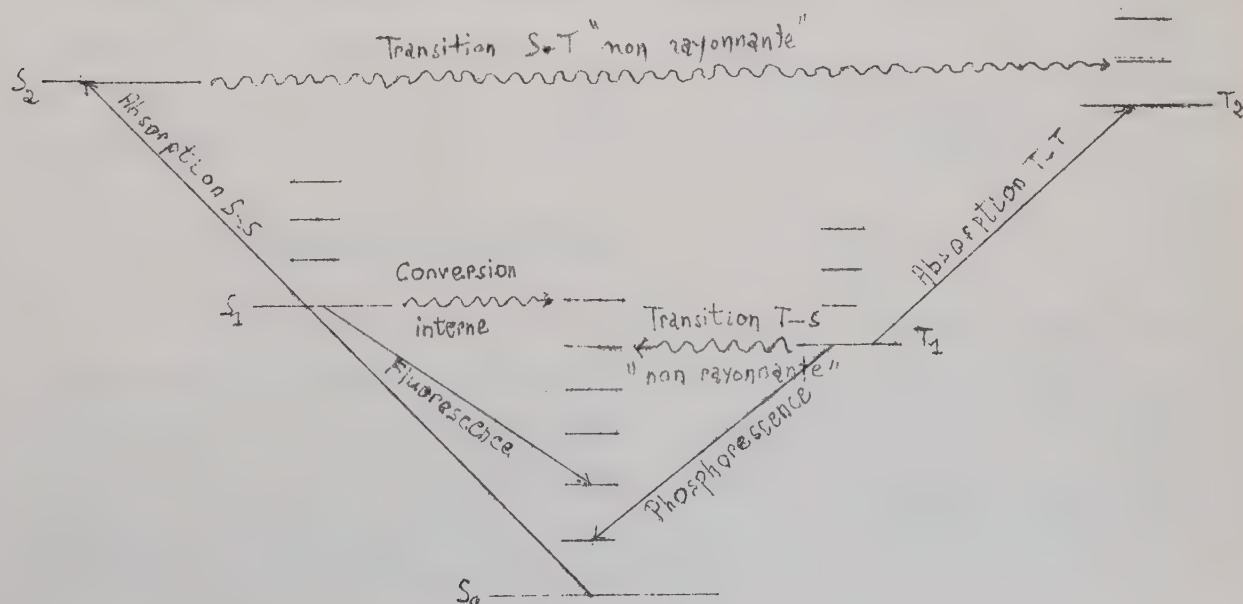
trice. Par exemple (12), si l'on excite la molécule de benzène par la raie 2 537 Å du mercure apportant un quantum d'énergie de 4,9 eV, le benzène est porté au premier état excité singulet situé à 4,72 eV au-dessus de l'état fondamental et la liaison peut se rompre. Ces mesures d'énergie se font à la température de l'azote liquide ce qui permet de piéger les radicaux formés et d'avoir un contrôle précis sur l'énergie de rupture des liaisons.

- Processus non dissociatif (isomérisation)

Il n'y a pas rupture de liaison C-C et la molécule se réarrange par transfert d'énergie interne.

Dans ces deux processus, le rendement de la réaction chimique peut être influencé par des phénomènes de luminescence (phosphorescence ou fluorescence) ou de conversion interne qui dissipent une partie de l'énergie des états excités.

L'explication de ces phénomènes est donnée par le schéma de LEWIS (13).



Les états excités de la molécule peuvent être :

- des états singulets (ou S) pour lesquels la somme des spins des électrons répartis sur les différentes orbitales est nulle. L'état singulet de plus basse énergie est l'état fondamental S_0 . Les états S sont diamagnétiques.
- des états triplets (ou T) pour lesquels la somme des spins de tous les électrons répartis sur les différentes orbitales est égale à un. Les états T sont paramagnétiques.

Il peut y avoir plusieurs états excités S ou T. La molécule peut passer de son état excité singulet le plus bas à son état fondamental en émettant une radiation dont la longueur d'onde est supérieure à celle de la radiation excitatrice (spectres de fluorescence) (14) ; elle peut aussi passer de son état T inférieur à ce même état fondamental en émettant une radiation dont la longueur d'onde est supérieure à celle de la radiation excitatrice et de fluorescence (spectres de phosphorescence).

Ces transitions $S_0 \leftarrow S_1$ ou $S_0 \leftarrow T_1$ qui s'opèrent avec émission de lumière n'intéressent pas la réaction chimique. De même les transitions $S_0 \leftarrow S_1$ sans émission de lumière (transitions isoénergétiques) qu'on désigne sous le nom de conversions internes. Par contre les transitions $S_0 \leftarrow T_1$, sans émission de lumière, intéressent la réaction chimique. Nous verrons qu'elles sont responsables de photoisomérisations.

2) Rendement quantique

Le rendement quantique Φ , rapport du nombre de molécules transformées au nombre de photons envoyés donne des indications sur le comportement de la molécule excitée ; il est abaissé par les processus compétitifs de désactivation cités plus haut : fluorescence, phosphorescence, conversion interne ; il est nul si la molécule libère toute son énergie d'activation par fluorescence.

Φ est inférieur à l'unité pour les réactions purement photochimiques, c'est-à-dire pour les réactions n'impliquant pas d'activation thermique postérieure. Cependant, il peut être supérieur à un et avoir une valeur très grande ; c'est le cas de réactions impliquant une activation thermique postérieure très importante (réactions radicalaires en chaîne) pour lesquelles le photon crée un centre initiateur transformant plusieurs molécules.

NATURE DE L'ACTIVATION PHOTOCHEMIQUE

L'activation peut se faire de deux façons :

- par irradiation directe en utilisant un rayonnement dont la longueur d'onde correspond aux bandes d'absorption de la substance (loi de GROTHUSS)
- par irradiation en présence d'un sensibilisateur, dérivé carbonyle ou colorant, transmettant son énergie d'excitation à une longueur d'onde ne correspondant pas aux bandes d'absorption de la substance (photosensibilisations)

1) Irradiations directes

Le processus d'absorption primaire de ces réactions est mal défini et le seuil photochimique déterminée par la fréquence minimum d'activation est difficile à établir. Lorsque la réaction est effectuée en présence de sensibilisateur, son étude est plus accessible. Cependant, les irradiations directes peuvent être envisagées pour des études qualitatives lorsqu'on effectue pas une étude systématique de l'énergétique de la réaction.

2) Irradiations sensibilisées. Rôle de l'état de triplet

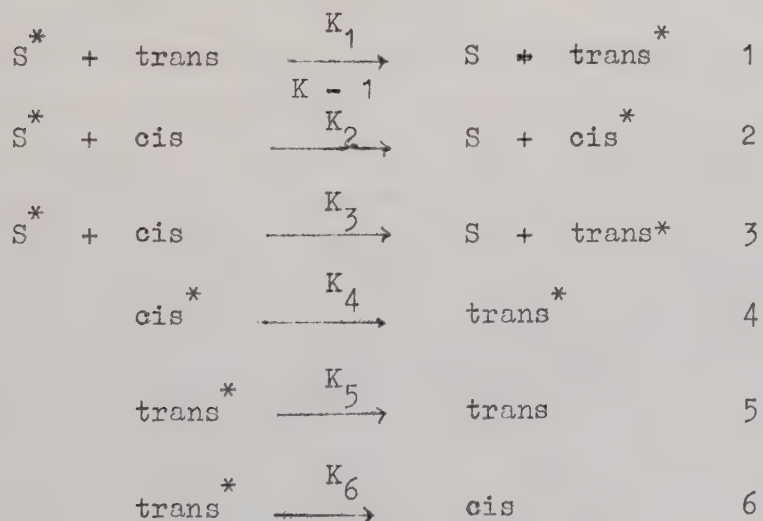
Les réactions photosensibilisées présentent l'avantage d'augmenter le rendement quantique. En effet, le rendement quantique des triplets produits par irradiation directe peut être faible, les états

excités de beaucoup de molécules se dégradant directement vers l'état fondamental sans passer par l'état de triplet. C'est ainsi que le ferrocène multiplie la vitesse de photoisomérisation du pipérylène trans par un facteur 5 et catalyse à la fois la dimérisation du pipérylène et de l'isoprène (15).

Le mécanisme de ces réactions est expliqué par un transfert d'énergie de l'état excité triplet du sensibilisateur à la molécule avec une excitation résultante de cette dernière à son état excité triplet le plus bas. Parmi les travaux les plus importants sur les réactions sensibilisées (isomérisations, polymérisations) citons ceux de HAMMOND : isomérisations des pipérylènes (16), des stilbènes (17), des diphenylpropènes (18), polymérisations du cyclopentadiène (19), de l'isoprène (20).

a) Isomérisation des stilbènes (17)

HAMMOND propose un mécanisme en six étapes :



Les activations et désactivations dans les réactions 1 et 2 s'effectuent avec des transitions analogues à celles observées pour les spectres d'absorption et d'émission (phosphorescence). La réaction 5 est isoénergétique. Ces réactions ont été effectuées avec des sensibi-

lisateurs d'énergie d'activation différente, mais supérieure à celles des cis et trans stilbènes. Le transfert d'énergie du sensibilisateur à l'oléfine(cis ou trans) s'effectue par le même processus dit de "diffusion contrôlée" et la composition de l'état stationnaire dépend seulement du processus de dégradation des triplets du stilbène. C'est ce qui est observé expérimentalement.

Sensibilisateur	E_T (kcal/mole)	Rapport Cis/Trans
acétophénone	73,9	1,45
benzophénone	68,5	1,48
anthraquinone	62,4	1,49

Ces résultats montrent que les isomérisations des stilbènes s'effectuent par l'intermédiaire des états de triplet du stilbène induits par les états de triplet des sensibilisateurs utilisés. Mais cela ne prouve pas que les isomérisations effectuées par irradiation directe mettent en jeu un état de triplet ; il faut le démontrer. Cette hypothèse a été vérifiée en considérant l'état stationnaire obtenu dans l'irradiation directe des stilbènes par la raie $\overset{\circ}{3} 130 \text{ \AA}$ du mercure. Pour cet état stationnaire et la longueur d'onde correspondante, le rapport des coefficients d'absorption molaire des trans et cis stilbènes est de 7,2. Si l'on admet que dans l'isomérisation non sensibilisée, l'état excité est converti quantitativement en état triplet et que ce dernier se dégrade dans le même rapport que dans l'isomérisation sensibilisée, on peut appliquer la relation de HAMMOND (18) qui donne

$$\frac{C}{T} = \left(\frac{C}{T} \right)_{\text{sens.}} \times \frac{\xi_T}{\xi_C}$$

$$= 1,5 \times 7,2 \quad \text{soit } 10,8$$

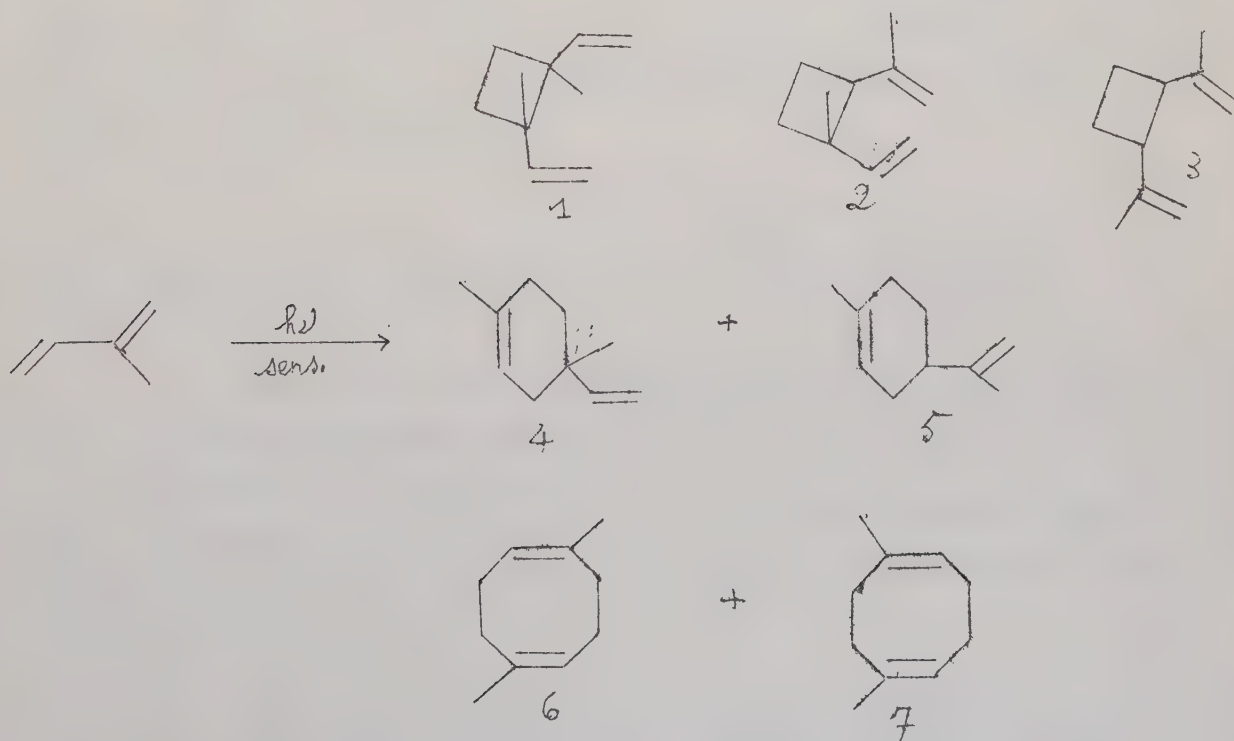
ce qui correspond à 91,5 % de cis. Cette valeur est confirmée par les résultats déterminés par les rendements quantiques

concentration	solvant	rapport cis/trans
1×10^{-5} mole/litre	n hexane	0,93
1×10^{-3} "	benzène	0,92

Ainsi, l'isomérisation directe ou sensibilisée des stilbènes implique un état de triplet et l'isomérisation s'effectue au niveau des états vibrationnels S_0 atteints à partir de l'état de triplet par une transition $S_0 \leftarrow T_1$ "non rayonnante" (voir schéma de LEWIS).

b) Dimérisation de l'isoprène (20)

La dimérisation photosensibilisée de l'isoprène conduit à un mélange de sept dimères dont les proportions varient avec le sensibilisateur et dans un sens défini.



Par exemple, l'augmentation en 1, 2, 3, 6, 7 est liée à la diminution du rendement en 4 et 5, dérivés cyclohexaniques.

HAMMOND admet que les sensibilisateurs de haute énergie donnent les triplets trans de l'isoprène qui réagissent avec une molécule d'isoprène pour donner essentiellement les cyclobutanes et les cyclooctadiènes, tandis qu'avec des sensibilisateurs dont l'énergie d'activation est inférieure à 60 kcal/mole, il se forme surtout des triplets cis conduisant aux cyclohexènes par réaction avec une autre molécule d'isoprène.

Ces résultats semblent indiquer que le transfert d'énergie du sensibilisateur au diène, donnant un rapport différent d'isomères suivant le sensibilisateur utilisé, ne s'effectue pas suivant le principe de FRANCK-CONDON c'est à dire sans variation des distances interatomiques. Selon HAMMOND, la réaction chimique résulte de la dégradation d'un triplet plus stable que les triplets cis et trans issus d'une excitation suivant le principe de FRANCK-CONDON. Ce triplet appelé triplet "fantôme" (phantom triplet) est induit dans un transfert d'énergie du sensibilisateur à l'oléfine s'effectuant avec variation des distances interatomiques ("excitation non verticale").

II - APPLICATION A L'ISOMERISATION DE SYSTEMES POLYENIQUES

Nous avons étudié la photoisomérisation de systèmes polyéniques par irradiation directe. Les transformations successives ont été étudiées qualitativement par spectrographie ultraviolette, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. L'irradiation de ces polyènes permet d'observer pour les diènes et les triènes, la formation de produits homologues découlant d'un même mécanisme.

Dans l'irradiation de la β ionone, l'isomère 7 cis donne naissance à deux isomères, l'un cyclique, l'autre diénique conjugué exocyclique.

L'irradiation de triènes montre la formation de diène conjugué exocyclique à partir d'un isomère 7 cis.

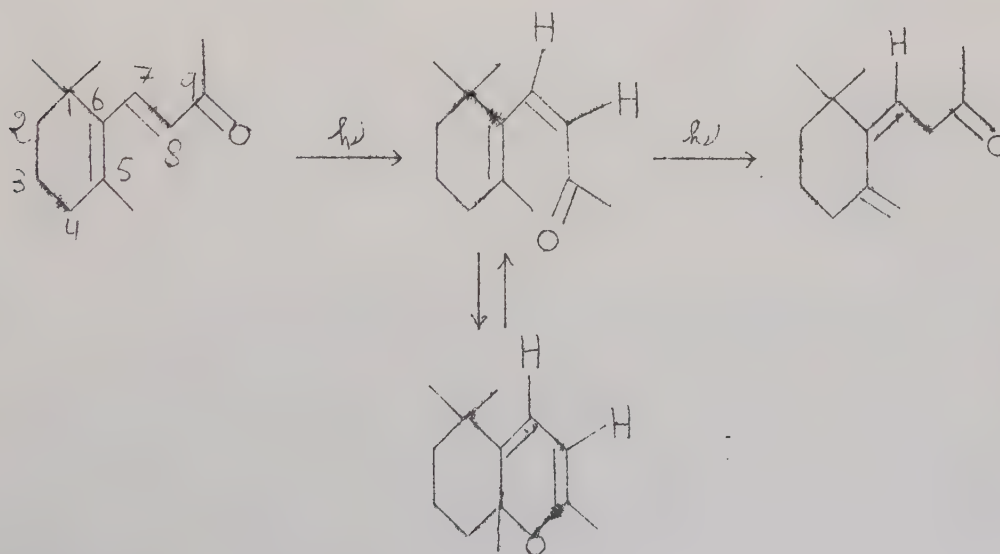
Une irradiation effectuée dans des conditions analogues sur les tétraènes met en évidence une isomérisation autour de la double liaison 9-10, mais pas autour de la double liaison 7-8.

CHAPITRE II

- DIENES -

I - IRRADIATION DE SYSTEMES DIENIQUES

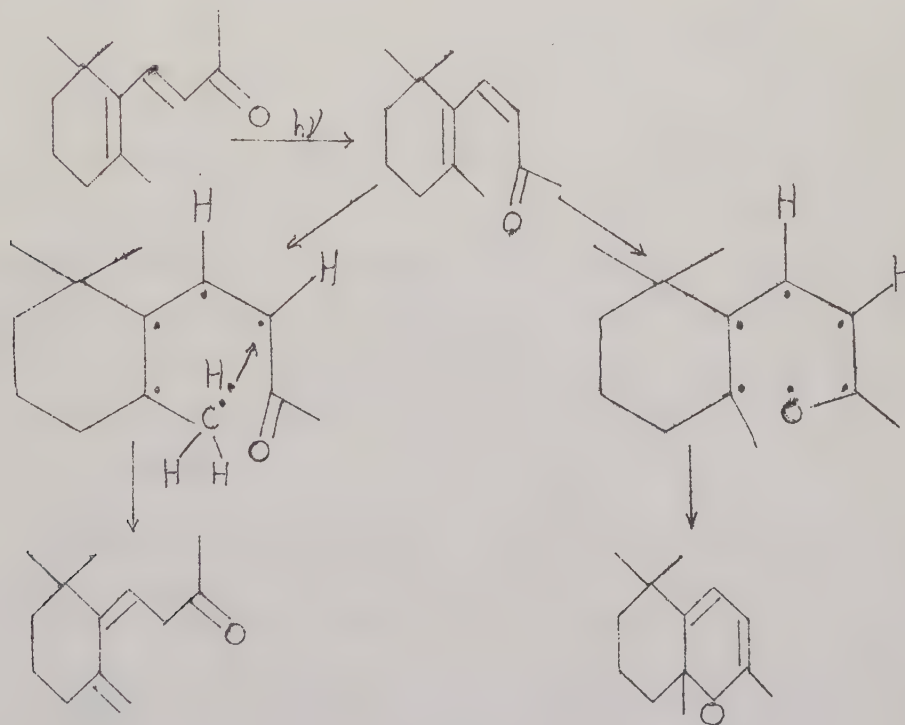
L'irradiation de la β ionone en solution conduit à un mélange photostationnaire d'isomères (21), (1), (22)



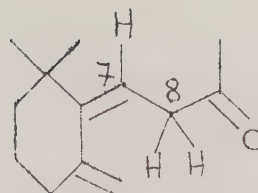
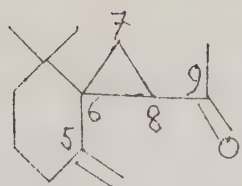
L'isomère cis autour de la double liaison 7-8 très réactif, évolue pour donner naissance soit à un éther pyranique, soit à un diène cissoïde $\beta\delta, \delta\epsilon$ exocyclique non conjugué avec le carbonyle (23).

La formation de ces isomères à partir de l'isomère cis intermédiaire est expliquée (1) en considérant un système transitoire cyclique à six éléments pouvant évoluer différemment :

- une cyclisation directe conduit à l'éther
- une scission homolytique d'un hydrogène du méthyle 5 suivie d'un transfert vers le centre radicalaire 8 conduit au diène conjugué exocyclique.



La structure de la cétone conjuguée a été controversée. Une forme cyclopropanique primitivement proposée (21) a été infirmée par spectrographie de résonance magnétique nucléaire (22) (1) au profit de la structure diénique envisagée : absence de signaux cyclopropaniques et présence d'un doublet et d'un triplet avec même constante de couplage ($J \approx 7\text{ Hz}$) correspondant au système AX_2 des protons 7 et 8.



Dans la série de la β ionone, nous avons irradié plusieurs dérivés comportant le même système diénique en 5-7, mais des fonctions différentes en 9 : β ionol, β cyclocitrylidène acétate de méthyle, éthylène céta de la β ionone. L'irradiation suivie par spectrographie infrarouge et ultraviolette est arrêtée dans chaque cas quand l'absorption U.V. du système diénique initial (conjugué ou non avec un carbonyle) a disparu. Le spectre infrarouge indique alors la présence d'un groupement méthénique. La bande correspondant à la vibration de déformation hors du plan du système $\text{CH}=\text{CH}$ trans a disparu au profit de trois nouvelles bandes caractéristiques du groupement $=\text{CH}_2$.

Exemples : β cyclocitrylidène acétate de méthyle.

- $3\ 080\ \text{cm}^{-1}$ $\nearrow_{\text{as}} (\text{CH}_2)$
- $898\ \text{cm}^{-1}$ $\int (\text{C-H})$ hors du plan de la liaison
- $1\ 415\ \text{cm}^{-1}$ $\int (\text{C-H})$ dans le plan de la liaison.

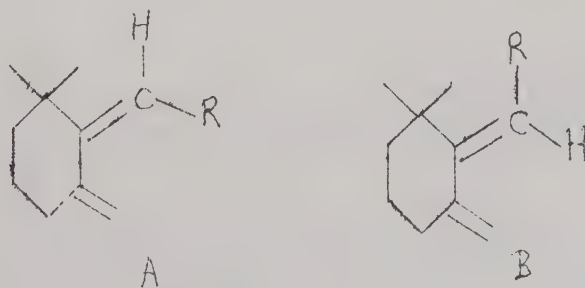
La bande correspondant à la vibration $\nearrow_{\text{s}} (\text{CH}_2)$, normalement située vers $2\ 975\ \text{cm}^{-1}$ est masquée par la bande large à $2\ 950\ \text{cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations des autres groupements CH_2 de la molécule.

Ces variations spectrales sont concomitantes : la diminution d'intensité de la bande $\int (\text{C-H})$ $\text{CH}=\text{CH}$ trans à $960 - 980\ \text{cm}^{-1}$ est liée à l'apparition des bandes méthènes et on ne peut déceler la présence d'un isomère cis intermédiaire.

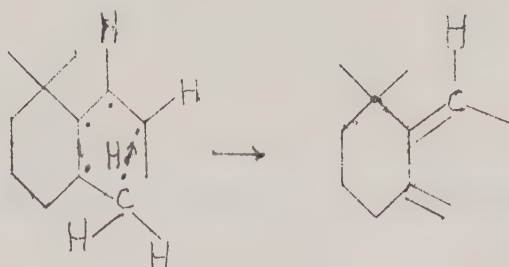
L'irradiation de la β ionone suivie analytiquement par spectrographie U.V. permet d'observer la diminution progressive des maxima d'absorption correspondant au chromophore partiel de la chaîne latérale (bande K enone) et au chromophore du système totalement conjugué (bande K diénone). L'absence de point isobestique indique qu'il se forme au moins deux produits d'absorption différentes ce qui est en accord avec l'existence des deux isomères pyrannique et diénique conjugué exocyclique.

Une irradiation effectuée en solution dans l'eau sur le sel de sodium de l'acide β cyclocitrylidène acétique, montre que le mécanisme proposé pour la β ionone et vérifié pour ses dérivés en ce qui concerne la formation de diène conjugué exocyclique est encore valable. Les spectres U.V. font apparaître une diminution progressive du maximum d'absorption tandis que les spectres I.R. pris sur les acides correspondants régénérés après extraction des parties neutres (5%), montrent l'apparition des bandes caractéristiques du groupement méthénique.

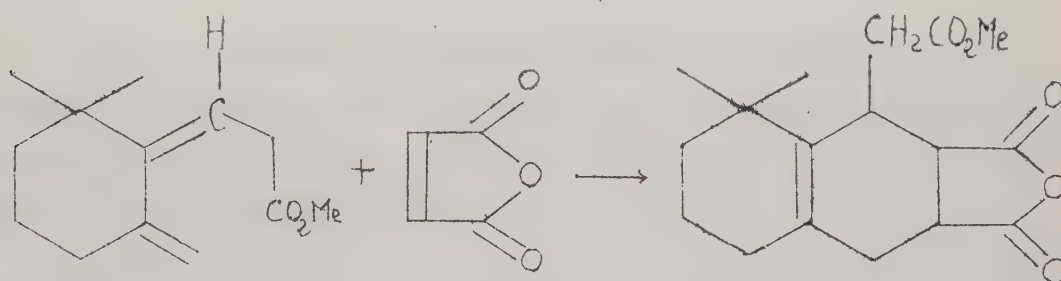
Nous avons déterminé la stéréochimie du diène exocyclique d'irradiation et montré qu'elle découle du mécanisme faisant intervenir le transfert d'hydrogène dans le système transitoire à six éléments envisagé. En effet, ce diène peut exister sous deux formes :



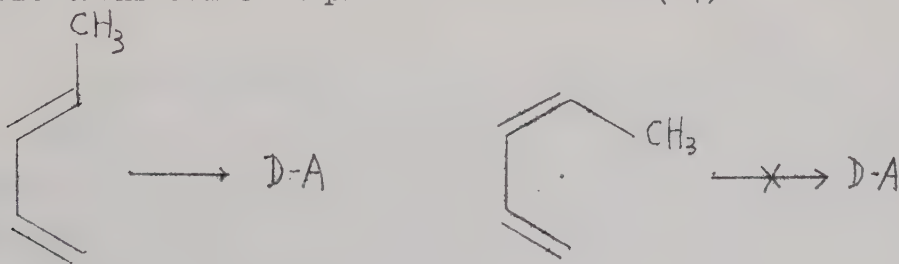
A, possède une structure proche de l'isomère 7 cis qui l'a engendré.



Un essai de condensation diénique effectué sur le dérivé exocyclique du β cyclocitrylidène acétate de méthyle en utilisant l'anhydride maléique comme diénophile, a montré que le diène d'irradiation réagit difficilement pour donner un produit d'addition de Diels-Alder.



Cette inhibition à la synthèse diénique nous permet d'attribuer au diène conjugué exocyclique la structure A et d'établir un parallèle pour cette réaction avec la série des pipérylènes où seul, l'isomère trans donne un produit d'addition (24).

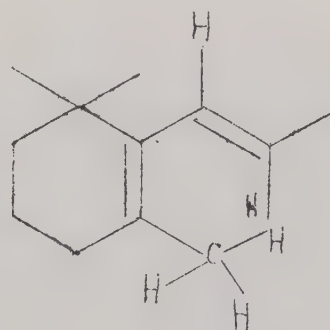
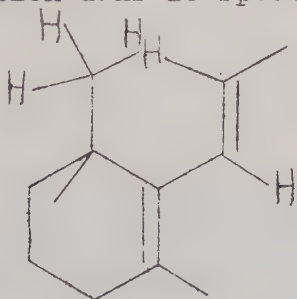


L'examen de ces résultats montre que pour la β ionone et le β ionol, le méthyle 9 ne constitue pas un obstacle à une isomérisation trans-cis autour de la double liaison 7-8.

Le système diénique β ionyle n'a pas une structure plane à cause de la gêne stérique apportée par le gem-diméthyle 1 ou le méthyle 5.

Les auteurs qui lui attribuent une configuration s-trans autour de la simple liaison 6-7 (5) invoquent une gêne stérique entre l'hydrogène 8 et une des méthyles 1. Pour ceux qui lui attribuent une configuration s-cis (2), il y a gêne stérique entre le même hydrogène 8 et méthyle 5.

Dans les deux cas, la chaîne latérale se place de façon à minimiser les interactions et il y a diminution de la coplanéité entre la chaîne latérale et le plan du cycle, d'où apparition de deux maxima d'absorption dans le spectre ultraviolet de la β ionone.

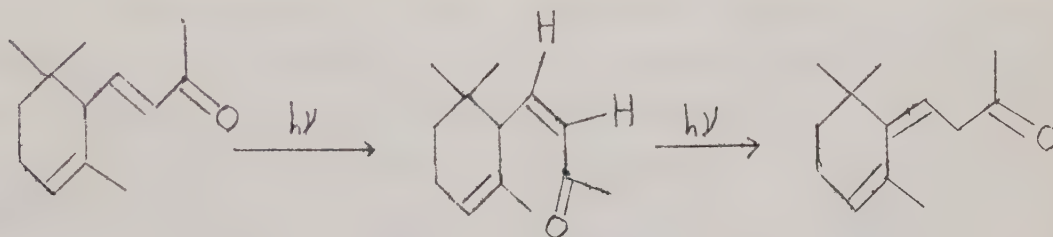


L'isomérisation trans-cis autour de la double liaison 7-8 accentue encore la non coplanéité mais n'est pas influencée par l'encombrement du méthyle 9 puisque l'on obtient quantitativement les isomères pyranique et $\beta\gamma$, $\beta\epsilon$ exocyclique à partir de l'isomère cis dans le cas de la β ionone.

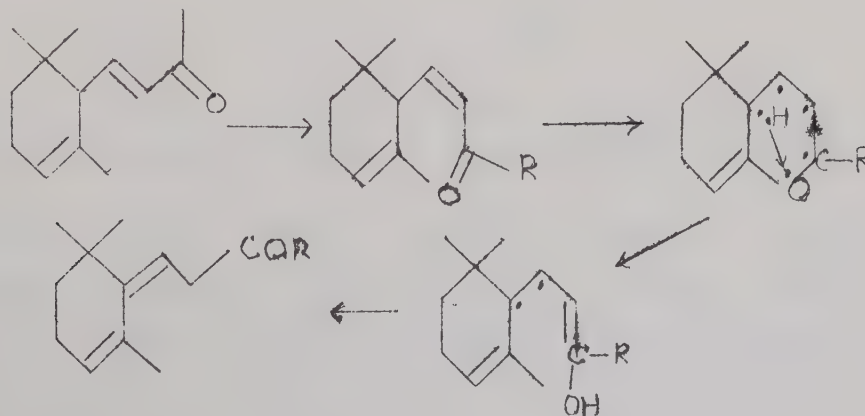
Cette isomérisation 7 cis est incompatible avec les règles établies par PAULING (25) dans la série des caroténoïdes et suivant lesquelles une isomérisation en 7 cis n'est pas observable à cause des interférences méthyle-méthyle.

Néanmoins, dans l'irradiation de la β ionone, du β ionol ou du β cyclocitrylidène acétate de méthyle, l'isomère 7 cis constitue la phase intermédiaire de la réaction.

Mentionnons qu'en série α , la cis α ionone obtenue par irradiation de l' α ionone est isolable et que par irradiation elle conduit à la retroionone.



Ce réarrangement photochimique valable aussi pour l'acide et l'ester correspondants, s'explique comme pour la série β , par un état de transition cyclique (26).



II - AUTO-OXYDATION DE LA PHOTO β IONONE (25)

Un isomère photochimique de la β ionone, le dérivé pyran-
nique, fixé l'oxygène de l'air sans intervention d'énergie lumineuse.
L'existence de ce produit d'auto-oxydation a été signalée par BUCHI
(21). Par irradiation de la β ionone dans l'éthanol, et après distil-
lation fractionnée, il séparait :

- 22 - 32% de dérivé pyranique
- 2 - 4% de cétone non conjuguée
- 12 - 22% de β ionone
- 30 - 50% de polymères

En abandonnant à l'air l'isomère pyranique, il obtenait
un précipité qui, recristallisé dans le mélange benzène-éther de pé-
trole, présentait les caractéristiques suivantes :

F = 130° dec. aiguilles blanches

Analyses

$C_{13}H_{22}O_3$	Calc.	C	69,00	H	9,80
	Tr.	C	68,96	H	9,46
			69,01		9,63
			69,34		9,55

Pas d'absorption dans l'ultraviolet.

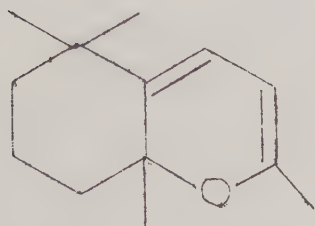
Bandes infrarouges dans KBr.

μ	2,88	3,05	3,45	7,20	7,35	8,2	9,08
cm^{-1}	(3 472)	(3 279)	(2 899)	(1 389)	(1 361)	(1 220)	(1 101)
	9,25	9,45	9,64	10,05	10,55	11,65	
	(1 031)	(1 058)	(1 037)	(995)	(948)	(858)	

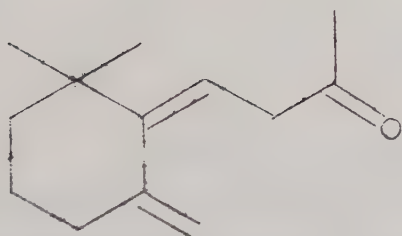
La structure de ce produit restant inconnue, nous avons

entrepris son étude. Ce produit, issu de l'oxydation spontanée à l'air de l'isomère pyrannique de la β ionone, se formant aussi à partir de solutions irradiées brutes de β ionone, nous avons voulu vérifier si la cétone isomère $\beta\delta$, $\delta\epsilon$ exocyclique pouvait aussi s'oxyder en donnant un dérivé cristallisé, et si le groupement fonctionnel en 9 pouvait intervenir dans cette oxydation.

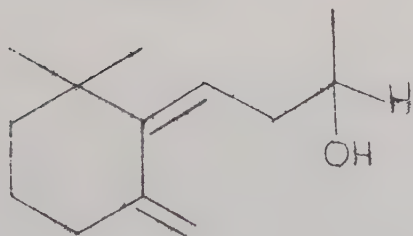
Les systèmes diéniques suivants ont été soumis à l'oxydation par l'air :



isomère pyrannique de la β ionone



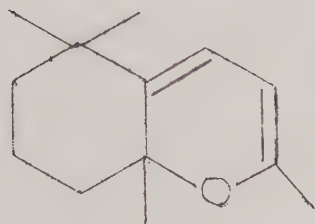
isomère $\beta\delta$, $\delta\epsilon$ exocyclique de la β ionone



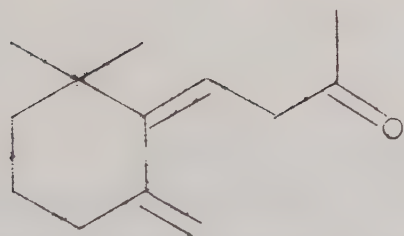
isomère $\beta\delta$, $\delta\epsilon$ exocyclique du β ionol

entrepris son étude. Ce produit, issu de l'oxydation spontanée à l'air de l'isomère pyrannique de la β ionone, se formant aussi à partir de solutions irradiées brutes de β ionone, nous avons voulu vérifier si la cétone isomère $\beta\delta$, $\delta\epsilon$ exocyclique pouvait aussi s'oxyder en donnant un dérivé cristallisé, et si le groupement fonctionnel en 9 pouvait intervenir dans cette oxydation.

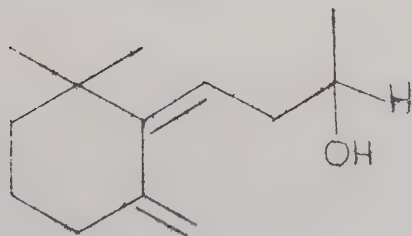
Les systèmes diéniques suivants ont été soumis à l'oxydation par l'air :



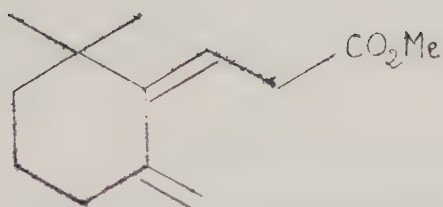
isomère pyrannique de la β ionone



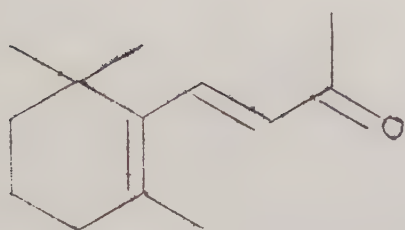
isomère $\beta\delta$, $\delta\epsilon$ exocyclique de la β ionone



isomère $\beta\delta$, $\delta\epsilon$ exocyclique du β ionol



isomère $\beta\delta$, $\delta\epsilon$ exocyclique du
 β cyclocitrylidène acétate de
méthyle.



β ionone

Seul, l'isomère pyrannique de la β ionone fixe l'oxygène de l'air pour donner un solide cristallisé $F = 130^\circ$.

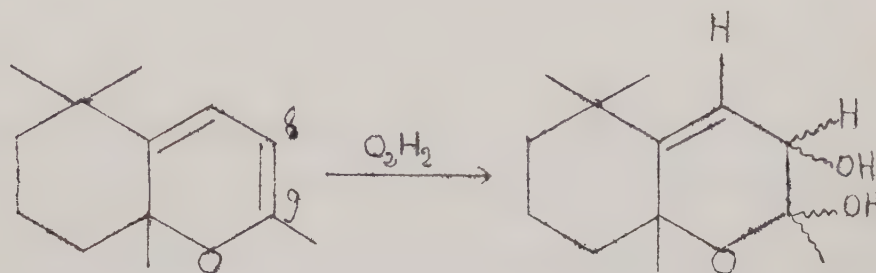
L'analyse centésimale ne permet pas de déterminer la composition atomique exacte qui peut être soit $C_{13}H_{20}O_3$ (A) ou $C_{13}H_{22}O_3$ (B) ce qui correspond à la fixation de O_2 ou O_2H_2 sur l'isomère pyrannique de la β ionone.

Le spectre infrarouge indiquant la présence d'une fonction alcool, le produit pouvait être un hydroperoxyde. Mis au contact d'une solution d'iodure de potassium, il ne déplace pas l'iode de cette solution. Il est donc, ni un peroxyde ni un hydroperoxyde.

L'incertitude sur le poids moléculaire a été levée grâce à la spectrométrie de masse qui confirme la formule (B) ci-dessus et donc la fixation de deux atomes d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène sur le substrat pyrannique.

Les mesures spectrographiques R.M.N. et I.R. , l'étude chimique nous ont permis de donner la structure du produit d'auto-oxydation et des cétones formées par déshydratation.

Nous avons proposé pour ce produit d'auto- oxydation (26) une structure correspondant à la fixation de deux groupements hydroxyles sur la double liaison 8-9.



Nous allons montrer qu'elle est en accord avec les indications expérimentales suivantes :

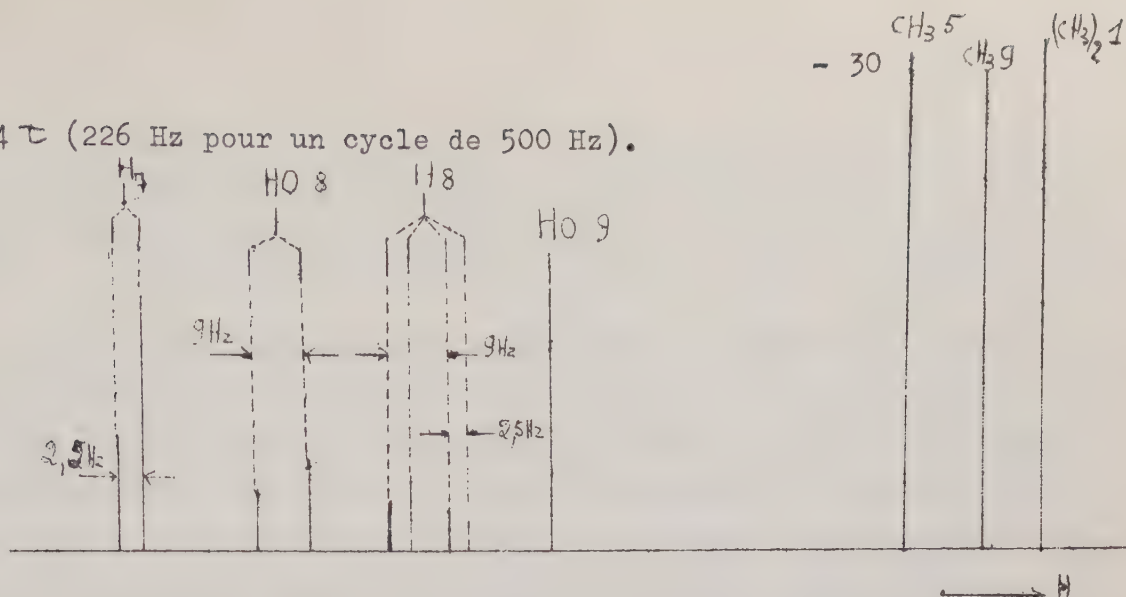
1) Spectre ultraviolet.

Pas d'absorption

2) Spectre de résonance magnétique nucléaire

Le spectre R.M.N. pris dans l'hexadeutérodiméthylsulfoxyde (DMSO- d_6) indique la présence de l'hydroxyle tertiaire (singulet à 6,63 τ), de l'hydroxyle secondaire (doublet à 5,60 - 5,76 τ $J=9$ Hz), des quatre méthyles résonnant à 8,48 τ (méthyle 5), 8,75 τ (méthyle 9) , 8,96 τ (gemdiméthyle I). Les hydrogènes 7 et 8 sont caractérisables : le proton oléfinique 7 couplé avec le proton 8 donne un doublet à 4,71 - 4,76 τ ($J=2,5$ Hz). Le proton 8 couplé avec le proton oléfinique et le proton de l'hydroxyle donne quatre raies à 6,14 - 6,18 τ et 6,30 - 6,34 τ ($J=2,5$ et 9 Hz). Le centre de ce quartet est situé

à 6,24 τ (226 Hz pour un cycle de 500 Hz).



La résonance magnétique nucléaire ne permet pas de définir la stéréochimie du diol en se référant à la série cyclohexanique.

Pour le méthyl-2 cyclohexanol, ELIEL (28) donne les valeurs suivantes en hertz pour les hydrogènes directement liés au carbone portant la fonction alcool secondaire et en fonction de la position axiale ou équatoriale du méthyle en .

		H axial (OH eq.)	H équatorial (OH ax.)
cyclohexanol		206	242
méthyl-2 cyclohexanol	méthyle ax. +11,5	217,5	-24 218
	méthyle eq. -28	178	-17 225

En considérant les valeurs 217,5 218 225 Hz et la valeur 226 Hz ci-dessus on peut avoir pour le produit d'auto-oxydation soit une configuration avec OH secondaire équatorial et méthyle 9 axial (ce qui sera confirmé par l'infrarouge), soit une configuration avec OH axial et méthyle 9 équatorial ou axial.

3) Spectre infrarouge

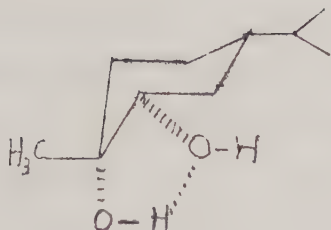
La structure du produit étant déterminée par R.M.N., mais non sa stéréochimie, la spectrographie infrarouge va nous permettre de connaître cette dernière par comparaison avec la série cyclohexanique.

Le spectre infrarouge montre dans la région des vibrations de valence ν (O-H) deux bandes à 3 610 et 3 578 cm^{-1} dont la différence $\Delta\nu = 32 \text{ cm}^{-1}$ est compatible avec celle observée pour un diol trans diéquatorial (29). ν (O-H) = 3 610 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de l'alcool tertiaire. ν (O-H) = 3 578 cm^{-1} correspond à une liaison hydrogène intramoléculaire (30). En effet, selon COLES et JEFFERIES (31), dans les cyclohexane diol 1-2 trans substitués où les deux groupements hydroxyles sont équatoriaux, la liaison hydrogène s'effectue entre l'oxygène du groupe tertiaire et l'hydrogène du groupe secondaire, la liaison inverse étant peu probable.

D'autre part, la mesure de la liaison hydrogène sur les modèles Dreiding 2,45 - 2,50 Å est en accord avec les données de la littérature concernant des diols 1-2 trans diéquatoriaux (29). Si le diol trans était diaxial il ne donnerait pas de liaison hydrogène. Si le diol était cis, la liaison hydrogène mesurée sur les modèles et qui serait approximativement de 2 Å, donnerait d'après la relation de KUHN (29) une distance entre les bandes OH libre et OH lié de 51 cm^{-1} , donc très éloignée de la valeur 32 cm^{-1} observée expérimentalement.

Remarquons que ce sont surtout la position de la bande ν (O-H) à 3 610 cm^{-1} attribuable plutôt à un alcool tertiaire qu'à un alcool secondaire, ainsi que la mesure sur les modèles de la liaison hydrogène qui nous permettent d'affirmer que le diol est trans diéquatorial et vérifie la première règle de COLES et JEFFERIES. En effet la différence $\Delta\nu = 32 \text{ cm}^{-1}$ valable pour un tel diol l'est aussi pour des diols cis (dans ce cas, l'hydrogène lié est celui de l'hydroxyle axial qu'il soit tertiaire ou non : deuxième règle de COLES et JEFFERIES)(32).

Exemple :



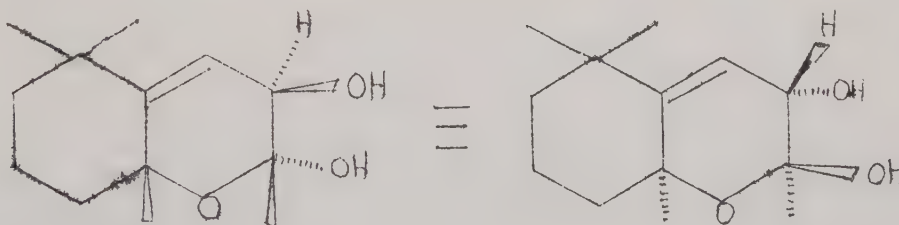
hydroxy-1 carvomentol

OH secondaire libre	OH lié
3 628 cm ⁻¹	3 586 cm ⁻¹

$$\Delta\nu = 32 \text{ cm}^{-1}$$

Parmi les autres bandes du spectre, la bande à 1 110 cm⁻¹ est la plus intense. Elle peut correspondre à la vibration de valence $\angle$ (C-O-C) éther cyclique (ν (C-O-C) du tétrahydropyrane : 1 097 cm⁻¹, bande d'absorption la plus intense du spectre)(33).

Ces données infrarouges nous permettent de définir la stéréochimie du diol

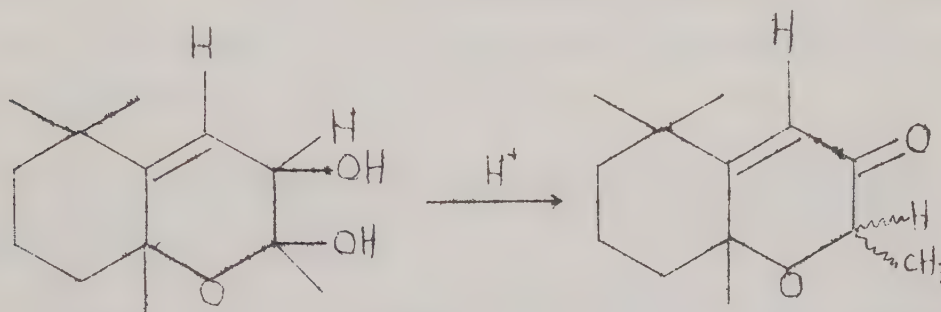


4) Spectre de masse

Outre la détermination exacte du poids moléculaire qui est de 226, le spectre de masse indique la présence d'un pic très important à la masse 208, soit M-18. L'existence d'un pic relativement intense à la masse M-18 et d'un pic moléculaire très faible se rencontre fréquemment dans les spectres de diols et d'alcools secondaires ou tertiaires (34) (35).

TRANSPOSITION ACIDOCATALYSÉE DE L'AUTO-OXYPHOTO β IONONE

Le spectre R.M.N. du diol relevé dans le deutérochloroforme contenant une trace d'acide trifluoroacétique ayant montré une évolution caractéristique avec formation d'une substance unique au bout de trente quatre heures environ, nous avons tenté une déshydratation acidocatalysée de ce diol en l'abandonnant dans une solution de chloroforme contenant quelques cristaux d'acide trichloroacétique. La chromatographie sur colonne de silice du produit brut résultat permet de séparer 60% d'une cétone liquide correspondant à la structure suivante :



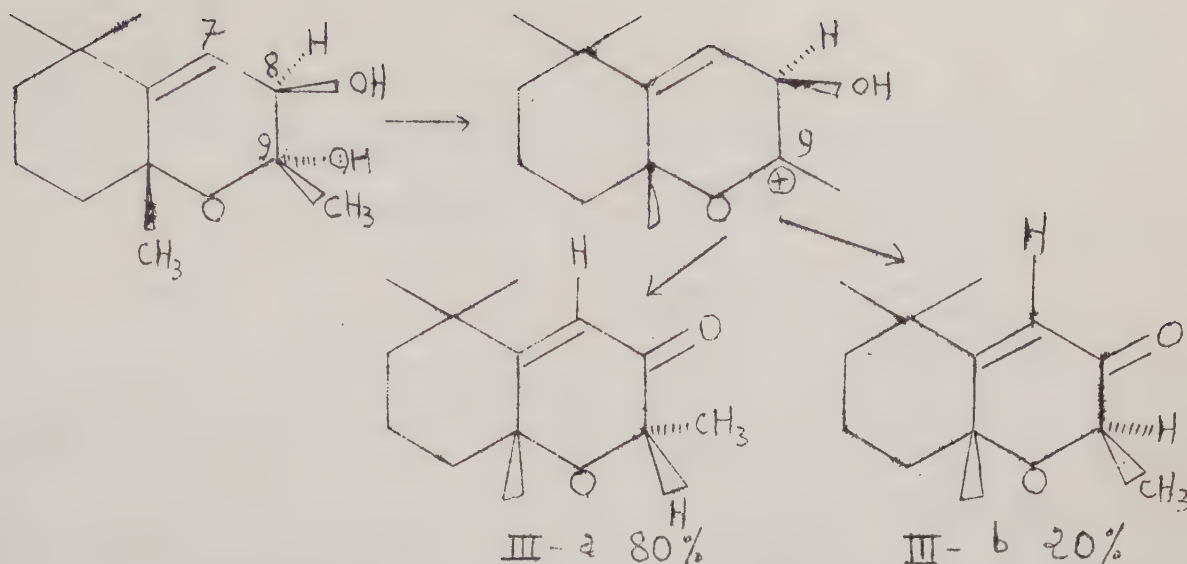
a) Spectre ultraviolet

$\lambda_{\max}$: 232 $m\mu$ $\epsilon = 15\,700$ dans l'éther.

Compte tenu du facteur de correction +6 (238 $m\mu$), la position du maximum d'absorption s'accorde avec les valeurs données par WOODWARD (36) pour des cétones $\alpha\beta$ éthyléniques $\beta\beta$ substituées : 239 ± 5 $m\mu$ dans l'éthanol.

b) Spectre infrarouge

Les bandes de vibration $\nu(C=O) = 1\,688\text{ cm}^{-1}$ et



L'isomère III-a qui est le moins gêné stériquement se forme en plus grande proportion : 80% environ d'après les mesures sur le spectre R.M.N. En effet, le signal à 8,41 τ du méthyle 5 de III-a est accompagné d'un signal moins intense à 8,32 τ qui correspond au méthyle 5 de III-b . Le déplacement vers les champs forts de ce signal quand on passe de III-b à III-a correspond à la suppression de l'interaction diaxiale 1-3 du méthyle 9 qui devient équatorial. Les aires relatives de ces signaux, ainsi que celles des signaux du proton oléfinique 7 à 4,02 et 4,08 τ , permettent de déterminer les proportions respectives de III-a et III-b dans le mélange.

Ainsi, la structure et la stéréochimie du produit d'auto-oxydation de la photo β ionone ont été déterminées.

Dans la série de la β ionone substituée (céto-4 β ionone), un dérivé présentant des données semblables a été obtenu (1).

F = 135 - 138°

Analyse :

Calc. %	$C_{13}H_{18}O_4$	C	65,53	H	7,61
	$C_{13}H_{20}O_4$		64,98		8,39
Tr.			65,16		7,73

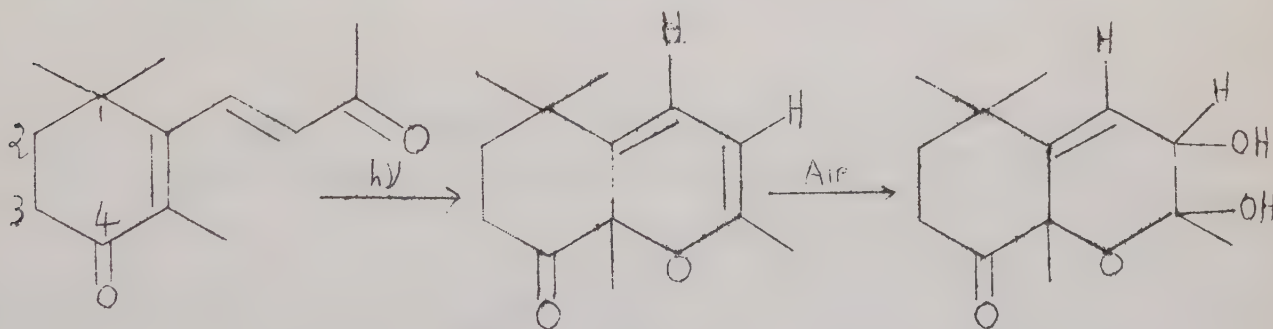
Pas d'absorption dans l'ultraviolet.

Bandes infrarouges (cm^{-1})

1 725 1 370 - 1 380 1 085 980 870

Pas de réaction colorée avec l'iodure de potassium.

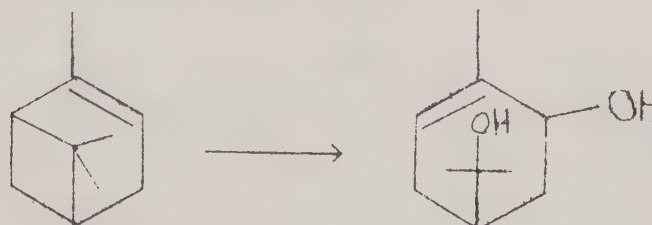
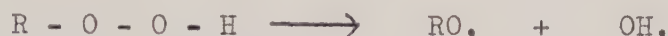
Il est probable que son oxydation s'effectue d'une façon analogue à celle de l'isomère pyrannique de la β ionone et conduise à un diol 8-9 ce qui montrerait la généralisation du processus.



D'après la structure mixte de l'isomère pyrannique de la β ionone (éther cyclique et diène homoannulaire dont une double liaison est activée), il est difficile de proposer un mécanisme d'oxydation.

En série terpénique, les exemples d'oxydation aboutissant à des diols sont peu nombreux. Citons cependant l'autoxydation de l' α pinène conduisant à un diol 1-4 et la biogénèse des azafrines conduisant à un diol 1-2.

Dans les produits d'auto-oxydation de l' α pinène, il existe un diol 1-4, le sobrérol. DUPONT (39) suppose qu'il peut provenir de la fixation sur une molécule d' α pinène de deux radicaux hydroxyles issus d'une scission radicalaire d'un hydroperoxyde

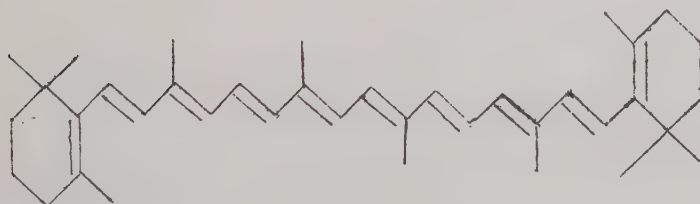


Il admet d'autre part que le radical $OH.$ peut concourir à la formation d'eau oxygénée

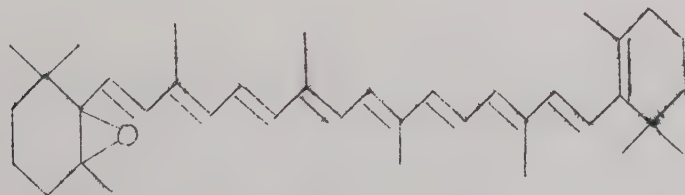


ce qui expliquerait l'accélération rapide de l'autoxydation après son déclenchement.

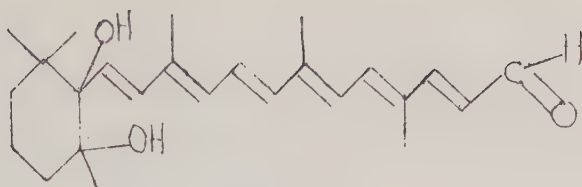
Dans la biogénèse des azafrines à partir du β carotène une oxydation enzymatique conduit à la formation de diol (40)



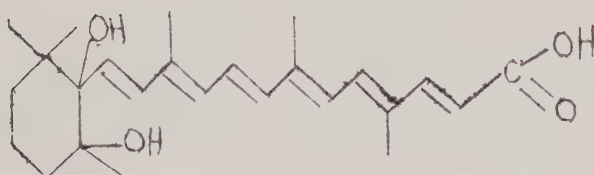
β carotène



monoepoxyde de
 β carotène



aldéhyde azifrinique



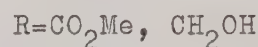
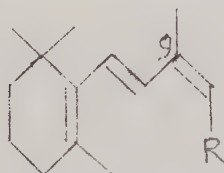
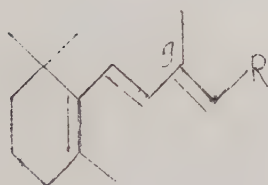
azafrine

L'auto-oxydation de la photo β ionone ayant été effectuée dans un milieu bactériologiquement non contrôlé, peut-on émettre l'hypothèse d'une oxydation bactérienne ?

CHAPITRE III

- TRIÈNES -

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'isomérisation photochimique de triènes stéréoisomères 9 trans et 9 cis.



I - METHODES DE PREPARATION DE TRIENES A PARTIR DE LA β IONONE

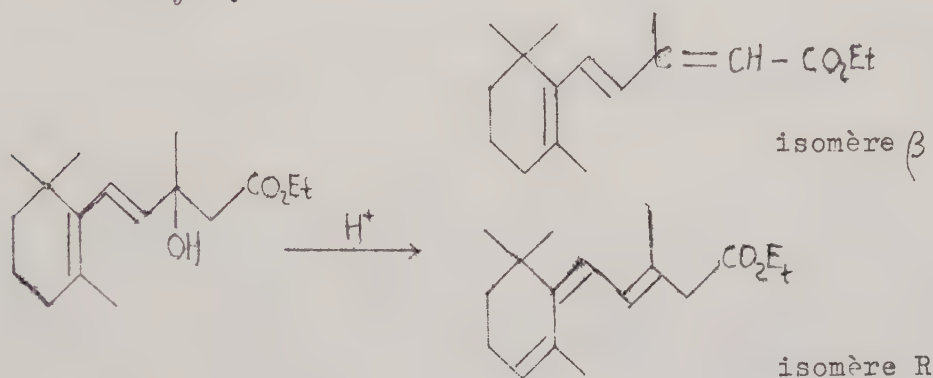
Plusieurs méthodes permettent d'allonger la chaîne latérale de la β ionone de deux atomes de carbone : réactions de Nef, Wittig, Reformatsky. La réaction de Reformatsky permet d'obtenir, quand elle est effectuée avec un ester α halogéné, un ester β alcool, qui par déshydratation permet d'accéder aux triènes de la série β ionylidène acétique.

a) Extensions successives de la réaction de Reformatsky

Cette réaction très utilisée dans la synthèse de la Vitamine A a été modifiée par divers auteurs dans le but de conduire directement ou indirectement mais par une voie facile, aux polyènes de la série β .

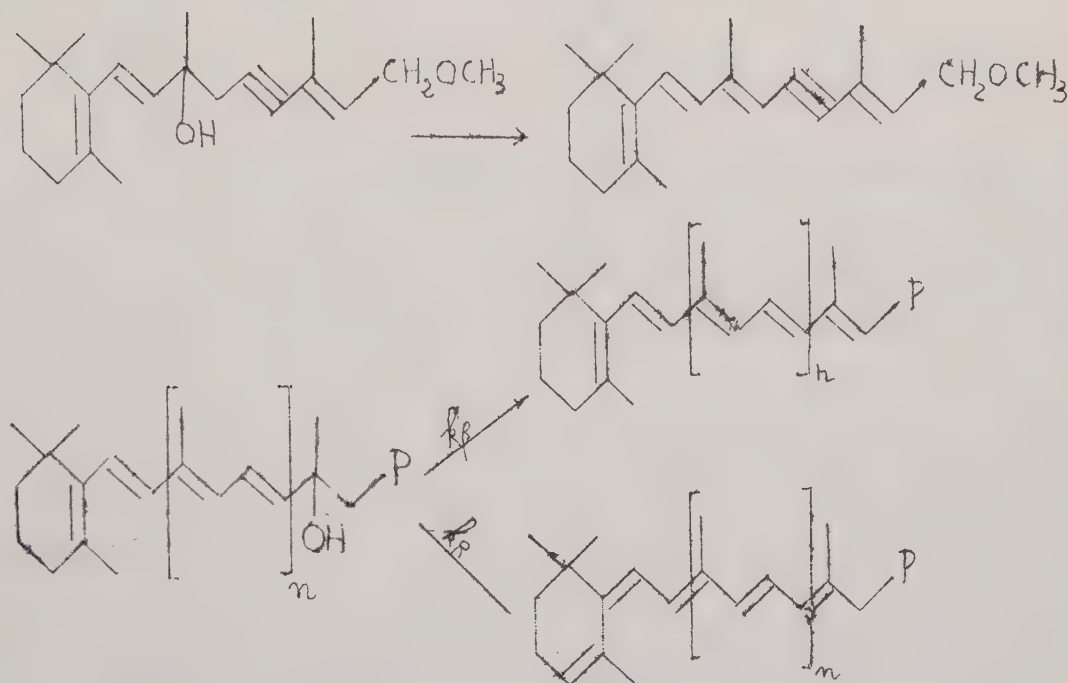
- En 1932, KARRER et coll. (41) obtiennent par déshydratation de l'alcool ester de Reformatsky, l'ester $\alpha\beta$ éthylénique avec un rendement faible qu'ils attribuent à la présence d'isomère cis.
- En 1952, BAXTER (42), OROSHNIK (5), KARRER (43), HUISMAN (44), déterminent presque simultanément, la structure de l'isomère prépondérant accompagnant l'isomère β .

OROSHNİK le nomme isomère "rétro" (abréviation : R) parce qu'il résulte d'un réarrangement rétrograde de la double liaison conjuguée avec le carbonyle.



Ces deux isomères β et R se transforment partiellement l'un en l'autre. Le taux de transformation à l'équilibre est fonction du temps de contact du β ionolyl acétate avec le réactif acide de déshydratation (42). C'est ainsi, que si le temps de contact est court, on obtient plus de 90 % d'isomère R ; si le temps de réaction augmente, on peut obtenir jusqu'à 50 % d'isomère β à l'équilibre. Les deux isomères sont séparés par distillation sous vide, chromatographie, cristallisation. En effectuant plusieurs fois l'isomérisation du dérivé R, on arrive à obtenir 80 % d'isomère β . Cette méthode longue et fastidieuse a été abandonnée très rapidement après les travaux d'OROSHNİK. En effet, OROSHNIK remarque (45) que le rapport des isomères β et R varie avec les propriétés électrophiles du groupement terminal P de l'alcool ester de Reformatsky : le

rapport des constantes de vitesse k_{β} / k_R croît avec l'électronégativité de P. Si P est très électronégatif, $P = C \equiv N$, $k_R = 0$, tandis que si $P = CO_2Et$, on obtient un mélange d'isomère β et R du fait des propriétés électronégatives moyennes du groupement ester carboxylique.

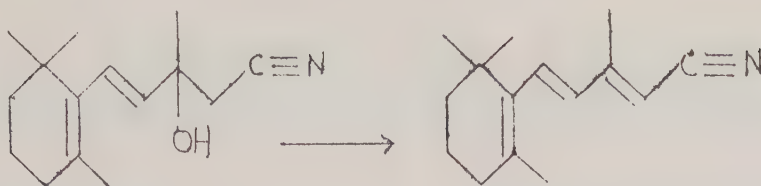


$n = 0$ pour la série β ionylidène

- En 1956, HUISMAN (46) montre que la transformation quantitative est possible en passant par l'intermédiaire du chlorure d'acide. Le chlorure d'acide R primitivement formé se réarrange facilement en chlorure d'acide β à cause du pouvoir très électronégatif du groupement $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow Cl \end{smallmatrix}$. De plus, ce chlorure d'acide existe sous deux formes géométriques pouvant conduire aux polyènes 9 trans et 9 cis correspondants : acides, esters, alcools.

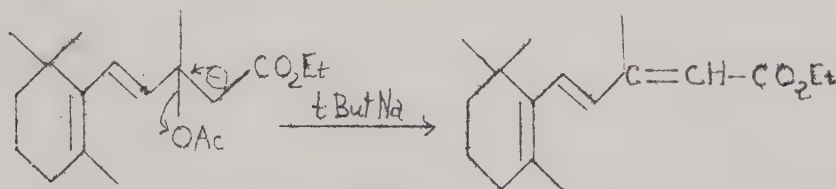
En 1960, EITER (47) donne une nouvelle extension à la réaction de Reformatsky dans la série de la Vitamine A en remplaçant l'ester

bromoacétique par le nitrile bromoacétique.



Le nitrile hydroxylé correspondant est déshydraté en dérivé β avec un haut rendement. La déshydratation effectuée avec l'iode dans le tétrachlorure de carbone donne une quantité minime de dérivé R, tandis que le N-bromosuccinimide et surtout le N-iodophtalimide conduisent exclusivement à l'isomère β .

EITER indique aussi qu'une déshydratation basocatalysée de l'acétate du β ionolyl acétate d'éthyle donne directement l'ester β ionylidène acétique.

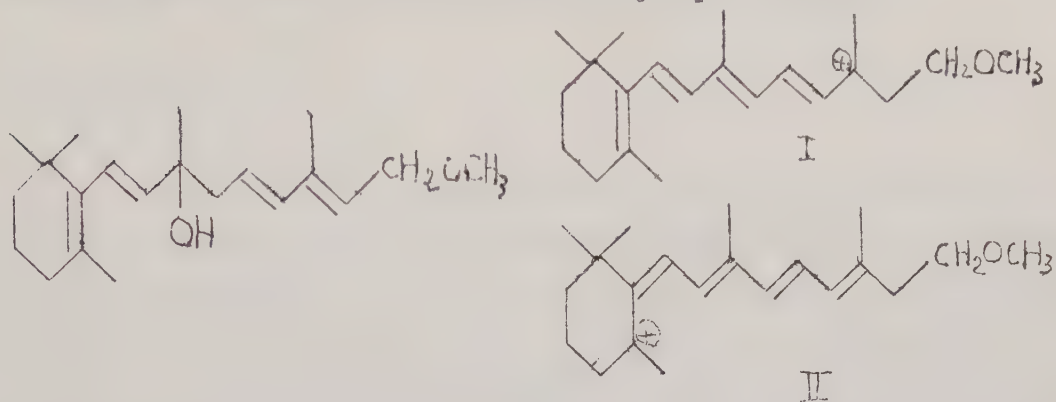


b) Réarrangement rétroionyle - Réarrangement allylique

Le réarrangement rétroionyle décrit par OROSHNIK (5), (45) et HUISMAN (44), (46) a lieu quand un ion carbonium peut se former en α de la double liaison cyclique ou dans une position vinylogue. Cet ion se stabilise par perte d'un proton et donne l'isomère R. A partir du carbonium, cet isomère se forme préférentiellement à l'isomère β du fait de la gêne stérique moins importante en série R qu'en série β . OROSHNIK explique cette sélectivité par la distorsion du noyau cyclohexénydène, supé-

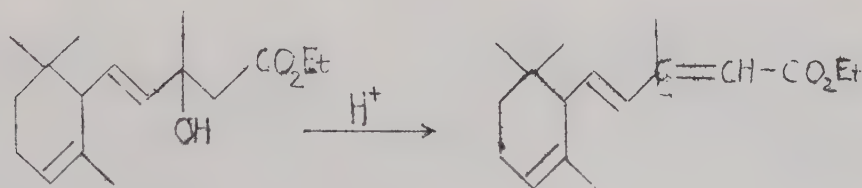
rieure; à celle du noyau cyclohexényle, qui a pour effet de déplacer l'hydrogène 8 en dehors du rayon d'interférence des méthyles cycliques.

En effet, dans la série de la Vitamine A, il avait pensé que dans la déshydratation de l'alcool allylique suivant



les carboniums I et II pouvaient se former en proportions égales à cause de leur caractère tertiaire qui leur donnait même stabilité. Or il obtint seulement 3 % d'éther méthylique de la Vitamine A issu de I et plus de 90 % d'éther méthylique de la Rétrovitamine A issu de II. Il fallait donc considérer que le dérivé R se formait quantitativement parce qu'il avait la configuration la plus énergétiquement favorisée (gêne stérique minimum) et non parce qu'il provenait d'un carbonium tertiaire.

Notons que la déshydratation de l' α ionolyl acétate d'éthyle où la double liaison cyclique n'est pas conjuguée avec la chaîne latérale, conduit uniquement à l'ester α (48).



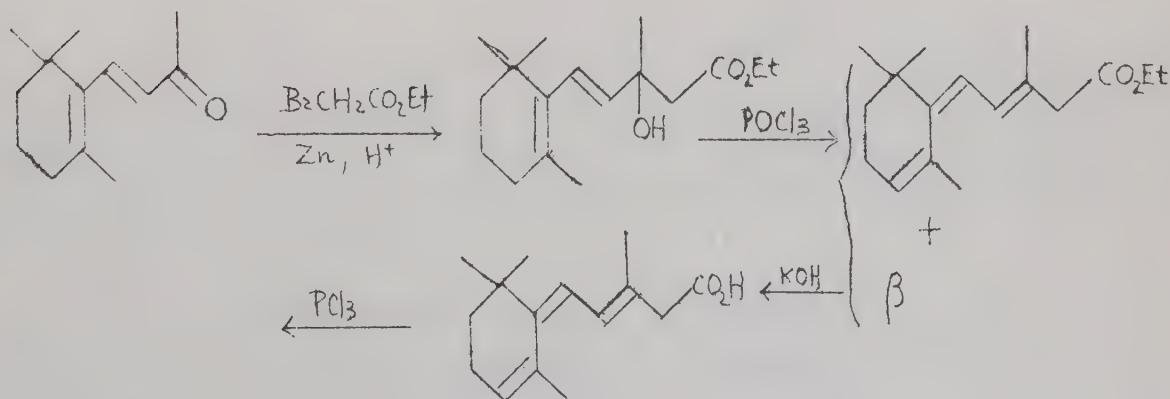
Le réarrangement allylique est expliqué par HUISMAN (48). Dans la déshydratation de l'alcool allylique, le dérivé R se forme le premier

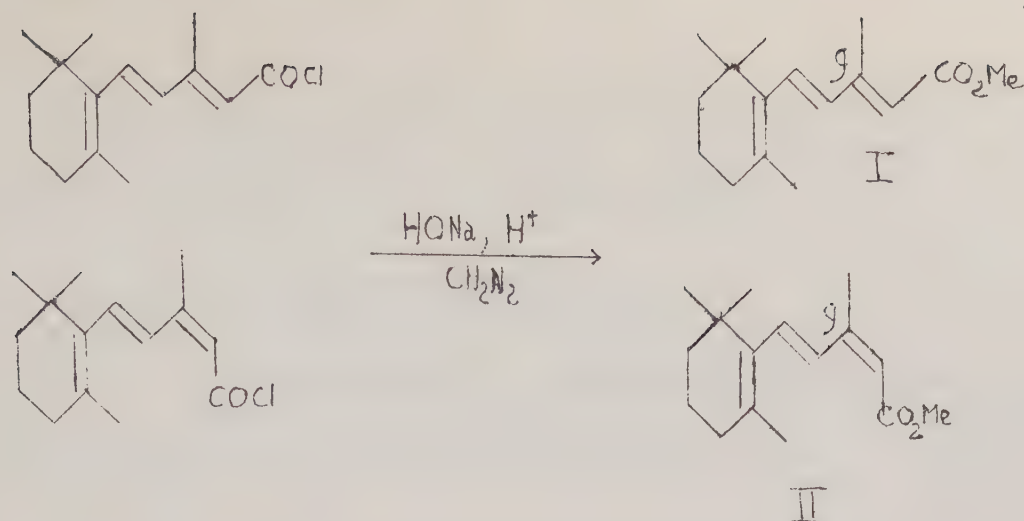
et se réarrange partiellement en dérivé β jusqu'à établissement d'un équilibre entre les deux formes dont le rapport est fonction de l'électronégativité du groupement P.

II - ESTERS β IONYLIDENE ACÉTIQUES STEREOISOMÈRES

1) PRÉPARATION

La réaction de Reformatsky entre la β ionone et l' α bromo-acétate d'éthyle permet d'obtenir quantitativement le β ionolyl acétate d'éthyle à condition d'utiliser un excès de zinc et de bromoacétate (avec des quantités stœchiométriques en réactifs, il reste de la β ionone que l'on doit éliminer par une réaction de Girard et Sandulesco). La déshydratation de cet alcool dans la pyridine par l'oxytrichlorure de phosphore permet d'obtenir un mélange d'esters R et β évalué approximativement à 80-85 % de R d'après le spectre U.V. La saponification de ce mélange conduit aux acides correspondants. Par l'intermédiaire du chlorure d'acide, on accède au mélange d'acides β ionylidène acétiques 9 trans et 9 cis. Une cristallisation dans l'acétonitrile (50) permet de séparer la majeure partie de l'acide trans ; le mélange d'acides restant estérifié par le diazométhane donne les esters correspondants à prédominance d'isomère cis. Par chromatographie sur colonne de silice, on sépare quantitativement et dans l'ordre les deux isomères 9 cis et 9 trans (voir partie expérimentale).





II- ETUDE SPECTRALE

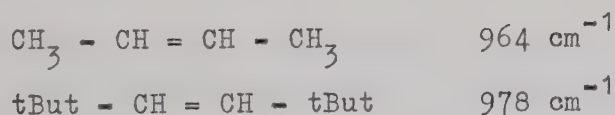
1) Spectres infrarouges

Les esters 9 trans et 9 cis présentent par rapport au β cyclocitrylidène acétate de méthyle, homologue diénique inférieur, un déplacement bathochrome (3) (8) de la bande ν (C=C) et présentent entre eux des différences notables dans les bandes correspondant :

- aux vibrations de déformation hors du plan δ (C-H) du système CH=CH trans
- aux vibrations de déformation symétrique δ_s (CH₃) du méthyle de l'ester.

a) L'isomère trans I possède une bande fine δ (C-H) à 960 cm⁻¹.

L'isomère cis II possède une bande δ (C-H) plus large et moins intense à 975 cm⁻¹. La position 9 cis du groupe ester carboxylique provoque une augmentation de la déformation δ (C-H) analogue à celle observée en série aliphatique avec l'augmentation de volume des groupements en α de la double liaison (6).



b) Les vibrations de déformation symétrique du méthyle de l'ester se situent au même endroit, $1\ 360\text{ cm}^{-1}$ pour I et II, mais l'intensité est environ deux fois plus forte pour l'isomère I.

2) Spectres ultraviolets

Les spectres U.V. présentent peu de différences

$$\begin{array}{llll} \lambda_{1\text{ max}} = 258\text{ m}\mu & , & \epsilon = 13\ 500 & \lambda_{2\text{ max}} = 304\text{ m}\mu , \epsilon = 15\ 600 \\ \lambda_{1\text{ max}} = 258\text{ m}\mu & , & \epsilon = 10\ 700 & \lambda_{2\text{ max}} = 312\text{ m}\mu ; \epsilon = 14\ 200 \end{array}$$

pour I
pour II

Il y a déplacement bathochrome du deuxième maximum d'absorption quand on passe de I à II et les coefficients d'absorption moléculaire sont inférieurs pour l'isomère cis moins polaire que son isomère trans.

Ces spectres sont caractéristiques de l'inhibition stérique de résonance entre le système polyénique de la chaîne latérale et la double liaison cyclique, comme pour la β ionone.

La bande d'absorption K à $258\text{ m}\mu$ est due au chromophore de la chaîne latérale. L'autre bande K à $304\text{-}312\text{ m}\mu$ est due au chromophore du système polyénique totalement conjugué. Ces deux bandes relativement éloignées sont bien distinctes. Il n'en est pas de même pour les polyènes supérieurs où la bande correspondant au chromophore de la chaîne latérale se situe près de la bande principale d'absorption correspondant au système totalement conjugué. A la limite, lorsque les deux bandes sont indiscernables, la bande d'absorption unique résulte d'une combinaison du chromophore total d'intensité réduite (à cause de la gêne stérique) et du chromophore partiel contenant une double liaison de moins.

Par exemple, pour la Vitamine A, si l'on se réfère (5) :

a) au pentaène R non gêné stériquement et absorbant à $348\text{ m}\mu$ pour le

système totalement conjugué.

b) à l'éther méthylique de l' α Vitamine A absorbant à 311 $m\mu$ avec un coefficient d'absorption de 57 200, pour le chromophore de la chaîne latérale ; on doit s'attendre pour le maximum d'absorption, à une valeur située entre 311 et 348 $m\mu$ avec un coefficient inférieur à 57 200. C'est ce que l'on observe en pratique $\lambda_{\max} = 326 m\mu$, $\epsilon = 57\,200$

La relation d'HIRAYAMA (51) permet d'ailleurs de calculer ce maximum avec une très bonne approximation.

$$\lambda^2 = (36,98 - 39,10 \times 0,92^N) \times 10^4 m\mu^2$$

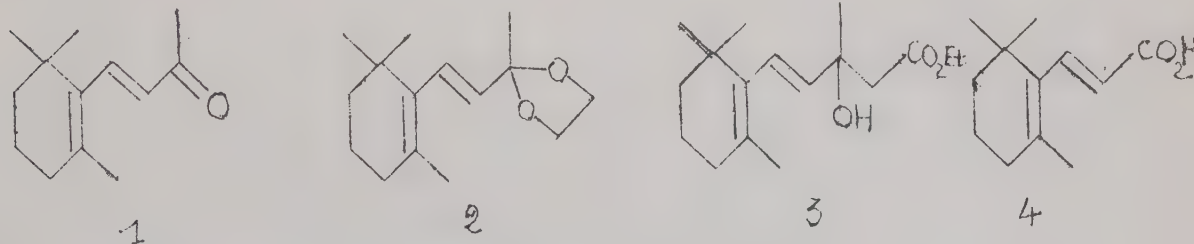
N : indice d'homoconjugaison, valeur de l'indice n corrigé de l'effet des substituants ; 0,1 pour un méthyle, 0,1 pour un hydroxyle, -0,8 pour la structure β ionyle.

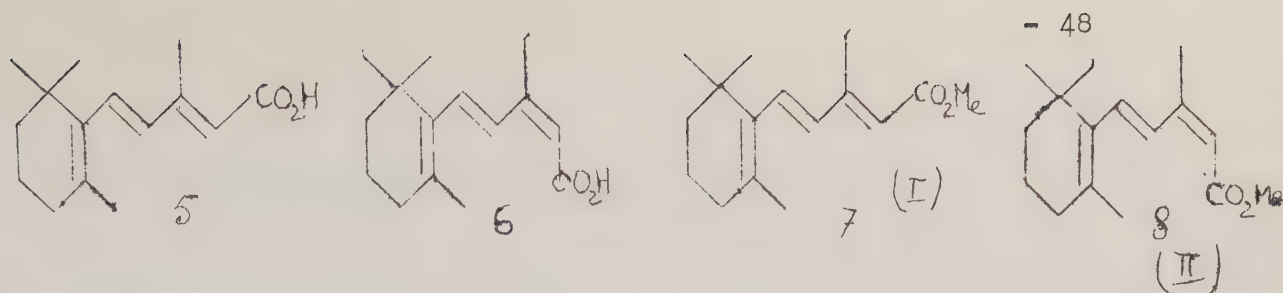
Pour la Vitamine A, $N = 5 + 5 \times 0,1 + 0,1 - 0,8$ $N = 4,8$ $\lambda = 328 m\mu$

3) Spectres de résonance magnétique nucléaire

Les spectres R.M.N. sont caractéristiques de la position cis ou trans du groupement ester et de l'hydrogène 10 autour de la double liaison 9-10. De plus, la stéréochimie de ce groupement ester a une influence sur la résonance des protons 7 et 8.

Le tableau suivant fait apparaître les différences entre des systèmes AB trans diversement substitués en α .





I - Résonance des protons (τ)

Solvant: CCl ₄				Solvant: CDCl ₃					
	1	2	3		4	5	6	7	8
H 7	2,70	3,74	3,82		2,28	3,22	3,25	3,26	3,30
	2,95	4,02	4,12		2,56	3,47	3,53	3,55	3,59
H 8	3,87	4,62	4,54		4,01	3,76	2,22	3,81	2,11
	4,12	4,90	4,83		4,28	4,03	2,49	4,10	2,41
CH ₃ 9	7,78	8,60	8,75			7,66	7,92	7,66	7,90
							7,94	7,68	7,90
H 10						4,23	4,35	4,26	4,30

II - Caractéristiques spectrales

	1	2	3	4	5	6	7	8
J(Hz)	16	15,7	15,7	16,5	16	16	15,7	16,5
D(Hz)	70	60	42	103	33	63	31,6	62
$\Delta\nu$ (Hz)	68,5	47,4	39,0	101,5	29	59,8	27,4	59,8
ϕ	4,6	3,0	2,5	6,2	1,8	3,7	1,7	3,6
r	1,4	1,9	2,2	1,5	2,9	1,7	2,9	1,7

D : distance entre les milieux des deux doublets

$\Delta\nu$: déplacement chimique

ϕ : rapport $\Delta\nu / J$

r : rapport d'intensité des raies
$$r = \frac{D + J}{D - J}$$

L'examen de ces données montre que :

- 1) la polarité du groupement en α de la double liaison 7-8 ne modifie pas la constante de couplage du système AB trans qui est de 16 Hertz pour tous ces systèmes.
- 2) le déplacement chimique $\Delta\nu$ augmente avec le pouvoir électrophile du groupement fonctionnel 9.

Exemple : diènes I (cétone), 3 (alcool secondaire), 4 (acide)

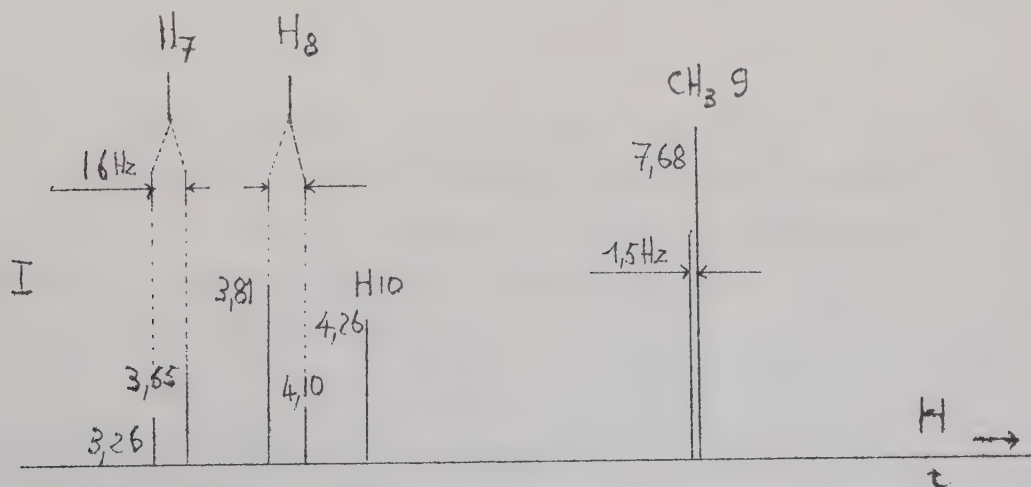
$$\Delta\nu_4 > \Delta\nu_1 > \Delta\nu_3$$

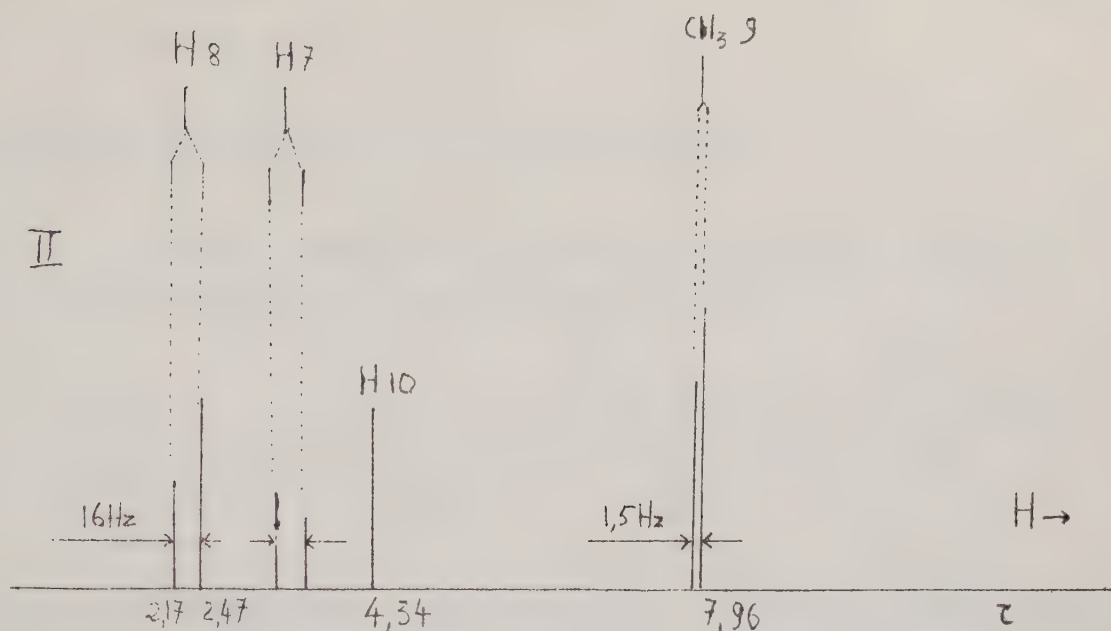
- 3) Les acides donnent un système AB sensiblement identique à celui des esters de la même série (5 et 7), (6 et 8) et quand on passe à un polyène supérieur, le système des protons 7 et 8 se modifie notablement.

Exemple : diène 4 et triène 5

$$\Delta\nu_4 > \Delta\nu_5$$

- valeurs de H 7 situées à des champs plus forts pour 5.





a) Perturbation du système $CH=CH$ trans par l'ester carboxylique en α .

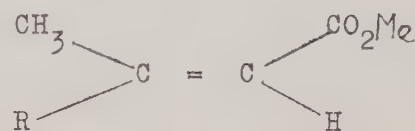
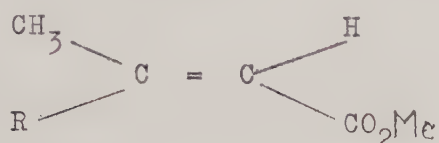
I présente un système AB normal comparé à celui de 1, 2, 3 quant à la position des signaux correspondants aux protons 7 et 8. Le proton 7 couplé à longue distance avec le méthylène 4 à travers la double liaison cyclique donne deux signaux élargis à 3,26 - 3,55 τ ; par contre, le proton 8 couplé avec le proton 7 donne deux signaux aigus à 3,81 - 4,10 τ . La disposition des signaux de ce système AB se retrouve dans les spectres des dérivés précités ; seuls varient le déplacement chimique et à un degré moindre, le rapport d'intensité des raies.

II présente pour le système correspondant au couplage H 7 - H 8, un quartet dont les deux derniers signaux sont situés et élargis identiquement aux premiers signaux de I. Cette constatation et le déplacement vers les champs faibles des premiers signaux, nous fait attribuer au proton 7 les signaux situés à 3,27 - 3,57 τ et au proton 8 les signaux à 2,17-2,47 τ . Le déplacement vers les champs faibles certainement dû à l'anisotropie diamagnétique de la liaison carbonyle, tend à donner au système des deux protons couplés mutuellement H 7 - H 8, les caractéris-

tiques d'un système AX ($\varphi = 3,7$), alors que l'isomère I présente un système AB normal ($\varphi = 1,7$).

b) Résonance des méthyles 9 et de l'hydrogène 10

Selon JACKMAN (52), le groupement méthyle en β du carbonyle d'un ester méthylique $\alpha\beta$ éthylénique du type



résonne à un champ plus élevé quand il est en position trans avec le carbonyl (CH_3/cis) par rapport à la double liaison, probablement en raison de l'anisotropie magnétique du groupement $\text{C}=\text{O}$.

Exemple : phyténoates de méthyle trans et cis

trans	CH_3/H	cis	8,20 τ
cis	CH_3/H	trans	7,85 τ

La constante de couplage du méthyle vinylique et de l'hydrogène 10 est de 1 Hz dans les deux cas.

Le même phénomène est observé pour les esters β ionylidène acétiques 9 trans et 9 cis et la constante de couplage homoallylique $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ est identique pour les deux isomères. L'hydrogène 10 suit la même variation que le méthyle 9.

	méthyle 9 (τ)	hydrogène 10 (τ)	J (Hz)
I	7,66-7,68	4,24	1,5
II	7,94-7,96	4,34	1,5

III - IRRADIATION

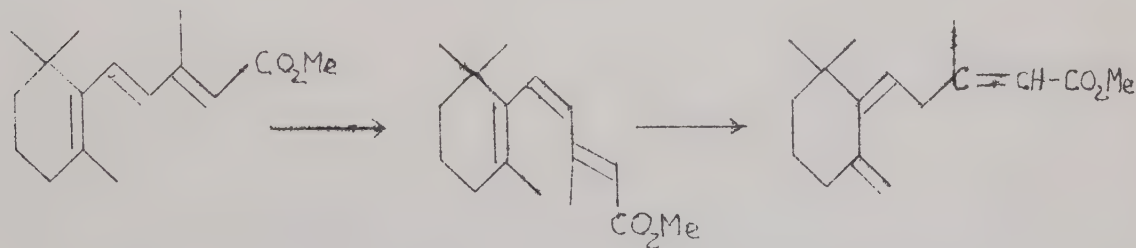
1) Etude analytique

Une irradiation analytique est effectuée sur l'isomère 9 trans dans les conditions suivantes : le produit en solution dans l'éthanol à la concentration de 100 mg/l (4×10^{-4} mol.l⁻¹) est introduit dans une cuve en quartz (épaisseur 1 mm) du spectromètre. La cuve placée à 10 cm d'une lampe Hanovia équipée d'un filtre anticalorique est irradiée. L'irradiation est arrêtée périodiquement et le spectre U.V. déterminé. L'examen des courbes obtenues permet d'observer :

1°) un affaiblissement du deuxième maximum à 304 mμ par rapport au premier maximum à 258 mμ indiquant une augmentation de la non coplanéité entre la chaîne latérale et le cycle (isomère cis).

2°) un affaiblissement des deux maxima d'absorption et l'apparition d'un troisième maximum à 217 mμ en même temps que l'établissement d'un point isobestique à 237 mμ pouvant indiquer une évolution unique à partir de l'isomère cis.

En fin d'irradiation, un seul maximum est observé à 217 mμ $\lambda = 16\,450$. Ce maximum peut correspondre à l'absorption cumulée d'un diène conjugué exocyclique et d'un ester $\alpha\beta$ éthylénique.



Nous avons vérifié dans les conditions expérimentales ci-dessus la transformation unique isomère cis $\rightarrow$ diène conjugué exocyclique, d'après les valeurs E et E' à 258 et 217 mμ, fonctions linéaires des concentrations.

en isomère 7 cis et en diène, et en supposant qu'en fin d'irradiation l'isomérisation cis $\rightarrow$ diène est totale (53).

$$E = 1 (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2)$$

$$E' = 1 (\epsilon'_1 c_1 + \epsilon'_2 c_2)$$

$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon'_1, \epsilon'_2$, coefficients d'absorption moléculaire des isomères 7 cis et diénique pour les longueurs d'onde 258 et 217 m μ .

- pour la longueur d'onde 258 m μ et la concentration de $4 \cdot 10^{-4}$ mole/litre

$$E/1 = 5,53 \quad \epsilon_1 = 13\,825$$

$$E'/1 = 1,94 \quad \epsilon_2 = 4\,850$$

- pour la longueur d'onde 217 m μ et la même concentration

$$E/1 = 2,76 \quad \epsilon'_1 = 6\,900$$

$$E'/1 = 6,58 \quad \epsilon'_2 = 16\,450$$

Les relations

$$E/1 = 13\,825 c_1 + 4\,850 c_2$$

$$E'/1 = 6\,900 c_1 + 16\,450 c_2$$

donnent pour des temps d'irradiation différents les valeurs correspondantes de c_1 et c_2 . On vérifie que leur somme est constante aux erreurs d'expérience près, ce qui démontre que la transformation envisagée est quantitative et que la formation de produits secondaires ne dépasse pas 3 %.

t (mn)	E/1	E'/1	$c_1 \times 10^{-4}$	$c_2 \times 10^{-4}$	$(c_1 + c_2) \times 10^{-4}$
0	5,53	2,76	4,00	0	4,00
2,5	5,23	3,06	3,68	0,31	3,99
5	5,02	3,42	3,44	0,66	4,10
10	4,62	3,93	2,92	1,15	4,07
18	4,15	4,44	1,71	2,34	4,05
30	3,52	4,95	1,67	2,31	3,98
100	6,58	1,94	0	4,00	4,00

Ceci n'est valable que pour cette étude analytique, qui effectuée à la concentration de 100 mg/l dans les cuves du spectrophotomètre de contenance 0,3 ml, correspond à l'irradiation de 0,03 mg de produit.

Dans l'irradiation suivie par résonance magnétique nucléaire sur 115 mg dans des conditions différentes, on n'observe pas de point isobestique ; le spectre indique bien la transformation cis $\longrightarrow$ diène exocyclique, mais c'est une transformation qualitative.

2) Etude préparative

L'irradiation est effectuée dans l'éthanol (115 mg dans 50 ml) au moyen d'une lampe Hanovia moyenne pression de 400 watts équipée d'un filtre anticalorique.

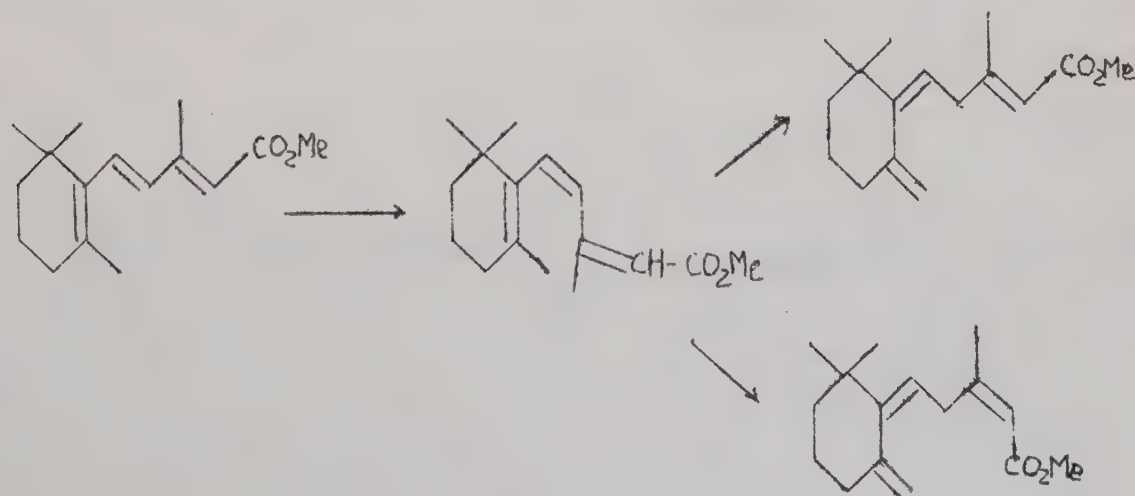
a) Stéréoisomère 9 trans

- en U.V., on observe la disparition du maximum à 304 m μ (conjugaison totale), puis celle du maximum à 258 m μ (conjugaison de la chaîne latérale), enfin l'apparition d'un maximum à 215-217 m μ .

- en I.R., la vibration de déformation hors du plan δ (C-H) du système CH=CH trans à 960 cm $^{-1}$ disparaît au profit de nouvelles bandes à 895 et

$3\ 075\text{ cm}^{-1}$ caractérisant respectivement la vibration de déformation hors du plan et la vibration de valence asymétrique d'un groupement méthène $=\text{CH}_2$. La vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ se déplace de $1\ 605$ à $1\ 630-1\ 645\text{ cm}^{-1}$ ce qui montre (8) que le carbonyle est conjugué avec une seule liaison.

- la spectrographie de R.M.N. permet de suivre le cours de l'isomérisation. Au cours des 20 premières minutes, on observe la disparition du système AB trans des protons 7 et 8 et son remplacement par un doublet à $3,91\tau$ pouvant correspondre au système AB cis des protons 7 et 8 qui subsiste pendant 40 minutes. A partir de ce temps, le système conjugué exocyclique se manifeste au fur et à mesure que le système AB cis disparaît. On remarque les signaux des hydrogènes du groupement méthène à $4,99$ et $5,38\tau$ ($4,96$ et $5,33\tau$ pour l'isomère exocyclique de l'acide β cyclo-citrylidène acétique) (1). Le proton vinylique H 10 apparaît comme un massif mal résolu à $4,37\tau$. On note l'apparition à $6,95 - 7,08\tau$ des deux signaux correspondant au groupement méthylène en 8 compris entre deux doubles liaisons et couplé avec l'hydrogène 7, ce dernier donnant un triplet à $4,67 - 4,79 - 4,91\tau$ avec même constante de couplage $J = 7\text{ Hz}$. En même temps, on observe la disparition du méthyle cyclique 5 transformé en groupement méthène. L'établissement de stéréoisomères autour de la double liaison 9-10 est vérifié par l'apparition des signaux caractéristiques du méthyle 9 couplé à longue distance avec le proton 10.

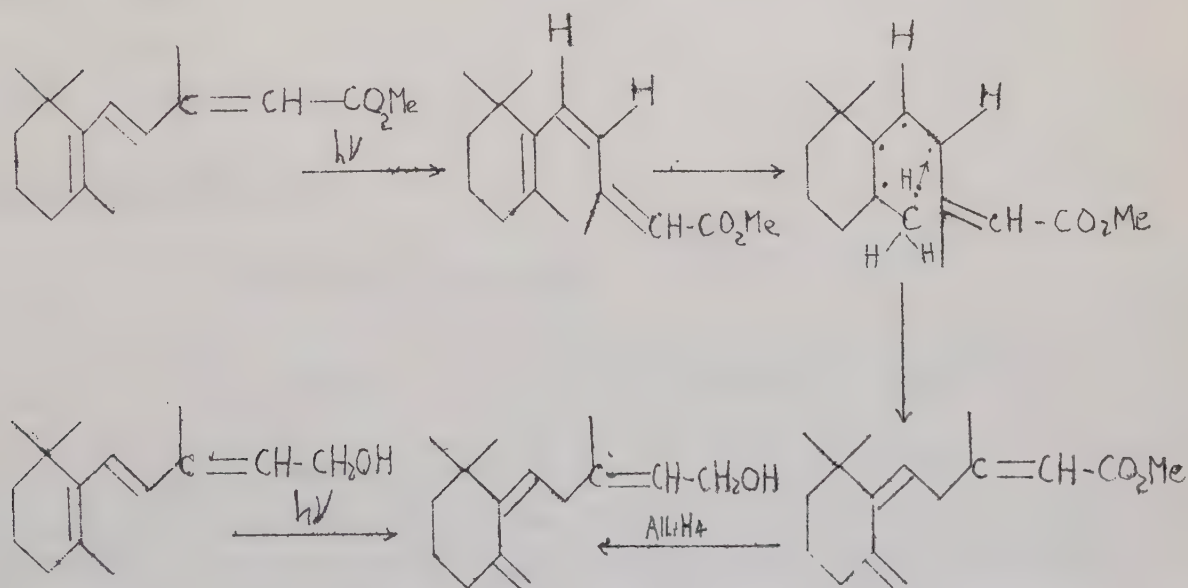


b) Stéréoisomère 9 cis

Le processus de transformation est sensiblement le même : disparition du système AB trans, apparition d'un système AB cis à 2,95 τ qui, disparaissant à son tour, est remplacé par les signaux caractéristiques du système conjugué exocyclique, disparition du signal du méthyle cyclique.

Enfin, les doublets caractéristiques du méthyle 9 couplé à longue distance avec le proton 10 indiquent la formation d'esters stéréoisomères autour de la double liaison 9-10.

Les diènes exocycliques d'irradiation réduits par l'hydrure d'aluminium lithium montrent une absorption U.V. à 207 m μ analogue à celle observée dans l'irradiation analytique des β ionylidène éthanols ce qui confirme le mécanisme proposé.



III - ALCOOLS β IONYLIDÈNE ETHYLIQUES STEREOISOMERES

I - PREPARATION

Le β ionylidène éthanol 9 trans I est obtenu par réduction de l'acide β ionylidène acétique 9 trans.

Le β ionylidène éthanol 9 cis II est obtenu par réduction du β ionylidène acétate de méthyle 9 cis.

Comme pour les esters correspondants, l'isomère 9 cis est moins polaire que l'isomère 9 trans.

Isomères	Eluant (M.E.C.-H.)	R _f
Ester 9 cis	10-90	0,69
Ester 9 trans	10-90	0,66
Alcool 9 cis	40-60	0,58
Alcool 9 trans	40-60	0,56

II - ETUDE SPECTRALE

1) Spectres infrarouges

Les spectres I.R. sont pratiquement superposables.

Les vibrations de valence ν (O-H) de la fonction alcool primaire apparaissent pour les deux isomères à $3\ 622\text{ cm}^{-1}$. La position de la fonction alcool autour de la double liaison 9-10 ne perturbe pas la vibration de déformation hors du plan $\int$ (C-H) du système CH=CH trans qui donne une bande à 960 cm^{-1} pour I et II.

2) Spectres ultraviolets

Parallèlement aux esters, on observe les maxima caractéristiques d'une inhibition stérique de résonance et des coefficients d'absorption plus élevés pour l'isomère trans que pour l'isomère cis

$$\begin{array}{ll} \lambda_{1 \text{ max}} = 239 \text{ m}\mu, \epsilon = 13\,400 & \lambda_{2 \text{ max}} = 263 \text{ m}\mu, \epsilon = 13\,600 \text{ pour I} \\ \lambda_{2 \text{ max}} = 244 \text{ m}\mu, \epsilon = 12\,100 & \lambda_{2 \text{ max}} = 266 \text{ m}\mu, \epsilon = 12\,900 \text{ pour II} \end{array}$$

Les valeurs observées correspondent aux valeurs calculées par différentes méthodes :

- la relation de FIESER (54) donne la longueur d'onde correspondant à la conjugaison totale

$$\lambda = 215 + 4 \times 5 + 30 = 265 \text{ m}\mu$$

- la relation d'HIRAYAMA (51) donne la longueur d'onde du maximum correspondant à la conjugaison de la chaîne latérale

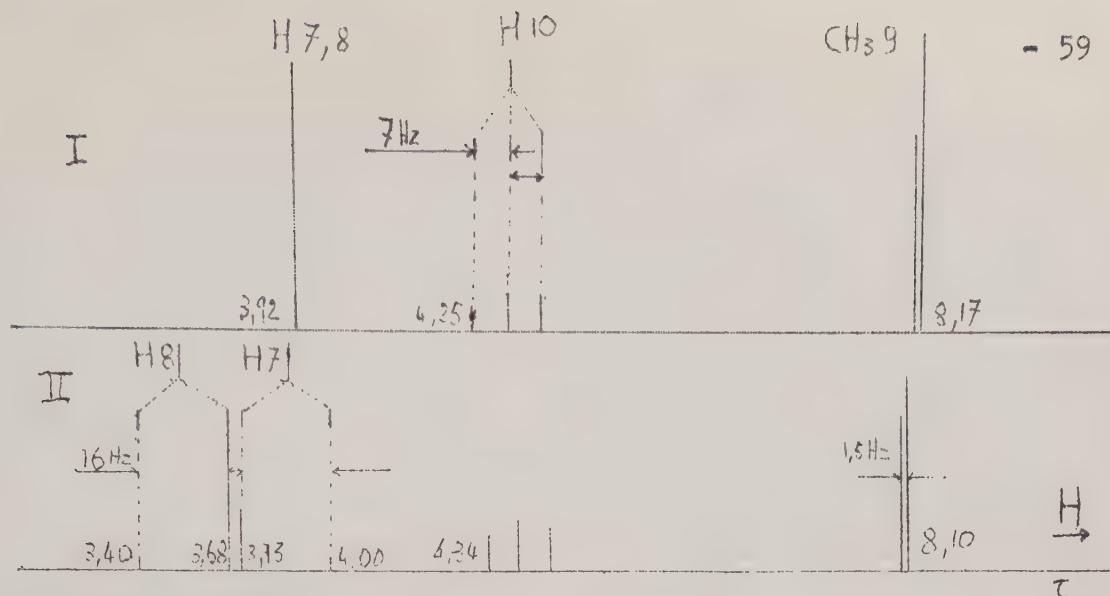
$$\lambda = (36,98 - 39,10 \times 0,92^N) 10^4 \text{ m}\mu^2$$

$$\begin{aligned} \text{avec } N &= 3 + 4 \times 0,1 = 0,8 \\ &= 2,7 \end{aligned}$$

On trouve $\lambda = 240 \text{ m}\mu$

3) Spectres de résonance magnétique nucléaire

Les deux isomères se différencient par la résonance des protons 7, 8 10 et du méthyle 9, celle-ci permettant de déterminer la stéréochimie autour de la double liaison 9-10.



Comparaison avec les esters :

- le système AB trans de la double liaison 7-8 est remplacé par un système AB se rapprochant d'un système A_2 ($\Phi = 0,6$) pour l'isomère cis et par un système A_2 déplacé vers les champs forts pour l'isomère trans.
- le signal correspondant à l'hydrogène vinylique 10 est situé au même endroit : $4,25\tau$ pour I et $4,35\tau$ pour II.
- le signal du méthyle 9 est différent pour I et II mais l'écart est inférieur à celui observé avec les esters, à cause du faible effet observable du groupement CH_2OH sur la résonance des méthyles ; d'autre part, la position des signaux est inversée.

Isomère	$CH_3 9 (\tau)$	$\Delta\tau$
Ester cis	7,94 - 7,92	+ 0,26
Ester trans	7,68 - 7,66	
Alcool cis	8,10 - 8,08	- 0,07
Alcool trans	8,17 - 8,15	

H 7	H 8	H 10	CH ₂ OH	CH ₃ 9	CH ₃ 5
3,92		4,25	5,67	8,17	8,31
		4,39	5,77	8,15	
		4,51			
3,73	3,40	4,34	5,66	8,10	8,31
4,00	3,68	4,47	5,78	8,08	
		4,58			

III - IRRADIATION

1) Etude analytique

Comme pour les esters, on constate d'abord la disparition du maximum correspondant à la conjugaison totale, ensuite celle du maximum correspondant à la conjugaison de la chaîne latérale, puis l'apparition d'un maximum à 207 m μ , (217 m μ pour les esters).

2) Etude préparative

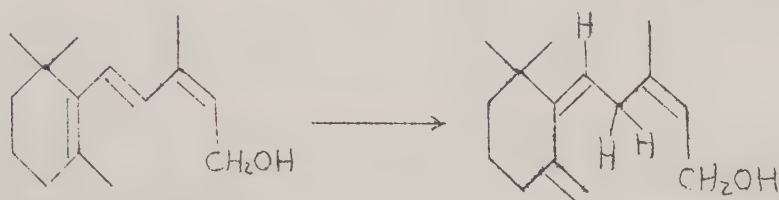
L'irradiation est effectuée dans l'éther (75 mg dans 75 ml) au moyen d'une lampe Hanovia moyenne pression de 400 watts.

a) Stéréoisomère 9 cis II

- En I.R. on observe la disparition de la bande δ (C-H) CH=CH trans et l'apparition de deux bandes à 3 080 et 895 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations de valence antisymétrique et de déformation hors du plan du groupement =CH₂.

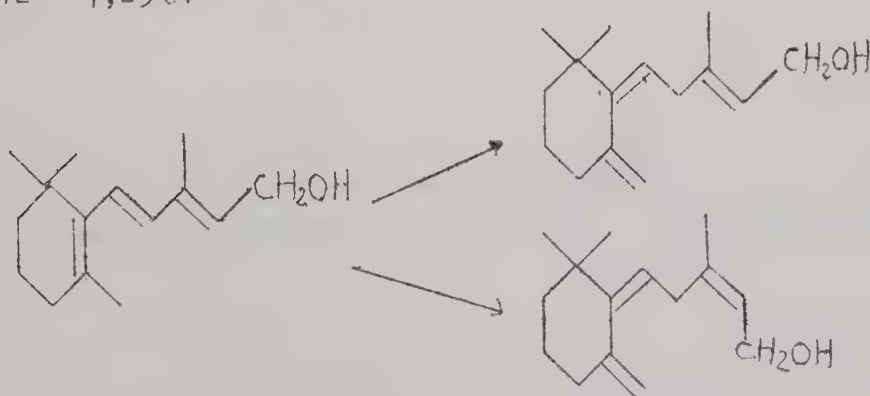
- En U.V., on observe la disparition progressive des deux maxima, lesquels disparaissent bien plus rapidement que dans le cas des esters.

- En R.M.N. on constate la disparition progressive du système AB initial et du doublet à $8,10 - 8,08\tau$. En fin d'irradiation (30 mn), le système AB a totalement disparu. Le doublet à $8,10 - 8,08\tau$ est remplacé par un autre doublet à $8,30 - 8,28\tau$. On note l'apparition de nouveaux signaux à $5,02 - 5,39 - 5,43\tau$ caractéristiques d'un groupement méthène ainsi qu'un doublet à $7,01 - 7,13\tau$ ($J=7$ Hz) correspondant à un groupement méthylénique compris entre deux doubles liaisons et couplé avec un hydrogène en α situé sur une de ces deux doubles liaisons.

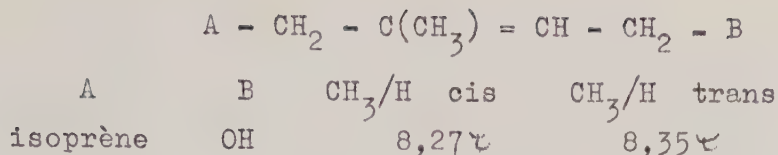


b) Stéréoisomère 9 trans I

L'évolution est identique à celle de l'isomère cis. On constate en plus la formation d'isomères autour de la double liaison 9-10 indiquée par les doublets à $8,36 - 8,34\tau$ $8,30 - 8,28\tau$ $7,02 - 7,14\tau$ $7,12 - 7,23\tau$.



Les valeurs pour la résonance des méthyles 9 sont conformes à celles données par BATES et GALE (55) pour des alcools présentant une structure voisine.



Dans l'irradiation des alcools, la vitesse de transformation isomère cis $\longrightarrow$ isomère exocyclique est très rapide (comparativement à celle des esters et on ne peut déceler en R.M.N. l'existence d'un isomère 7 cis comme pour les esters. Il existe sans doute un état excité différent pour les produits carbonylés et non carbonylés.

CONCLUSION A L'ETUDE DE L'ISOMERISATION PHOTOCHIMIQUE DES TRIENES

Les résultats obtenus avec les esters et les alcools 9 trans et 9 cis montrent :

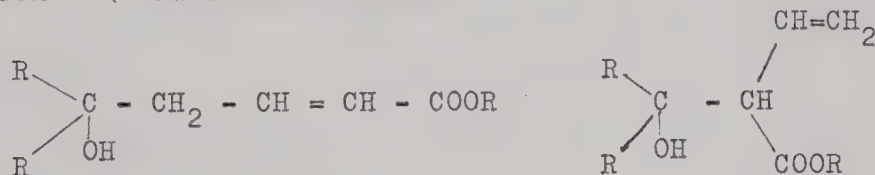
- 1°) qu'il existe un isomère 7 cis
- 2°) que cet isomère donne naissance à un diène conjugué exocyclique comme dans la série des diènes et par un mécanisme identique
- 3°) que ce diène conjugué exocyclique existe sous deux formes stéréoisomères autour de la double liaison 9-10.

Par comparaison avec la série aliphatique, rappelons que l'irradiation de l'hexatriène 1-3-5 en solution dans l'isopentane et à température ambiante ne permet pas de vérifier une isomérisation trans-cis, mais une polymérisation probable de l'hexatriène (56).

C H A P I T R E I V

- T E T R A E N E S -

Les tétraènes sont obtenus par réaction de Réformatsky entre la β ionone et le γ bromocrotonate d'éthyle. La réaction est plus complexe que dans le cas des esters α halogénés (α bromoacétate d'éthyle), car l'halogène étant en α d'une double liaison, il peut y avoir réarrangement allylique. Ce réarrangement a été observé par JONES (57) et étudié par DREIDING et PRATT (58). Ces auteurs indiquent que l'ester halogéné donne naissance à deux types d'alcool-esters : l'un dit "normal", résultat d'une attaque du dérivé carbonylé sur la position γ du bromocrotonate, l'autre dit "anormal" et résultat d'une attaque sur la position α du bromocrotonate.



ester normal (addition γ)

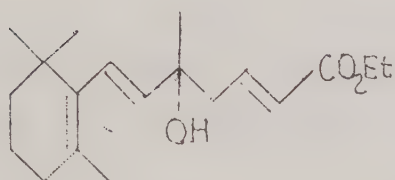
ester anormal (addition α)

La formation de ces esters dépend du solvant utilisé, de la température de la réaction (58) et de la structure du dérivé carbonylé

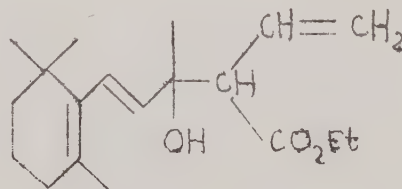
initial (58) (59).

Nous avons effectué la réaction de Reformatsky dans des solvants différents :

- dans le benzène, on observe uniquement l'addition en δ , c'est-à-dire celle qui nous intéresse pour l'obtention de tétraènes.
- dans l'éther, on obtient un mélange de produits d'addition en δ et α , ces derniers étant prépondérants.



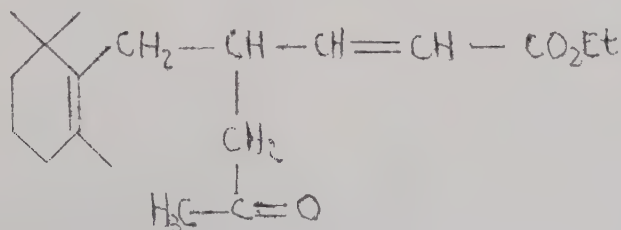
(δ)



(α)

Cependant, même dans le benzène pur et en utilisant un excès de zinc et de bromocrotonate, le rendement de cette réaction n'est pas quantitatif. En fin de réaction, il reste notamment de la β ionone.

Le faible rendement de cette réaction est expliqué par divers auteurs. Van DORP et ARENS (60) admettent qu'il est dû à une énoilisation partielle de la molécule de β ionone, EITER (47) indique la formation d'un ester cétonique.

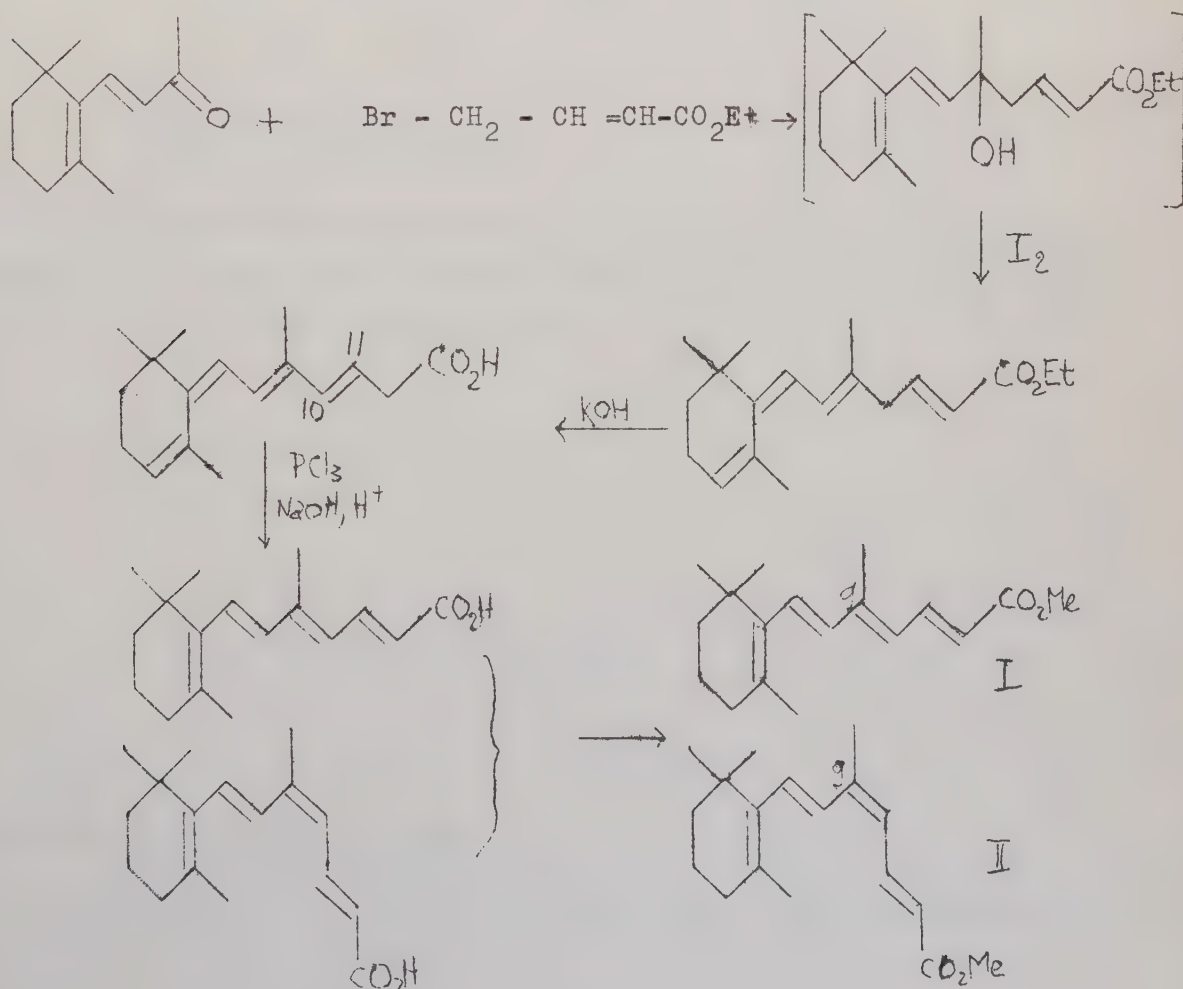


I - PREPARATION DES β IONYLIDENE CROTONATES DE METHYLE STEREISOMERES

La réaction de Réformatsky entre la β ionone et le α bromocrotonate d'éthyle effectuée dans le benzène et en présence d'un cristal d'iode (catalyseur et agent déshydratant), conduit à un ester

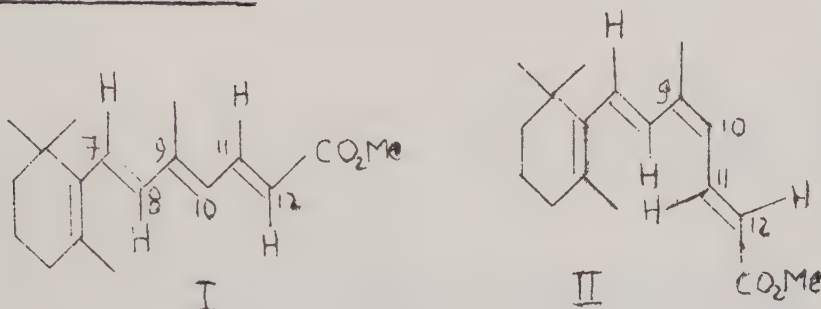
$\alpha\beta$ éthylénique de structure R, dont la saponification donne l'acide tétraénique R correspondant. Cet acide est trans en position 10-11, l'iode étant un catalyseur de transisomérisation (61).

Par la même séquence de réactions utilisées pour la préparation des triènes (chlorure d'acide, saponification, estérification, chromatographie sur colonne), on sépare quantitativement et dans l'ordre les isomères 9 cis II et tout trans I.



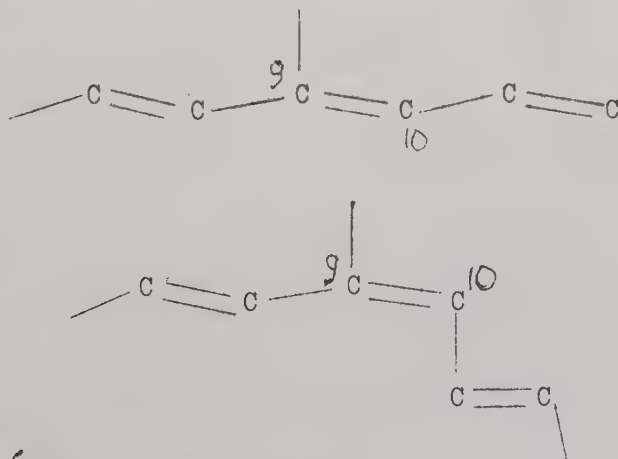
Il est à noter que, comme dans la série des triènes, l'obtention de stéréoisomères à partir du chlorure d'acide donne des quantités voisines d'isomères cis et trans (30-40% cis, 60-70% trans), ce qui n'est pas observé pour les isomères résultant de la déshydratation directe (50) (62)(63).

II - ETUDE SPECTRALE



a) Spectres infrarouges

L'examen des structures I et II montre la présence de deux systèmes CH=CH trans dans la chaîne latérale et un enchaînement différent autour de la double liaison 9-10.



- Vibration δ (C-H) CH=CH trans

Les bandes de vibration δ (C-H) CH=CH trans se situent au

même endroit, 972 cm^{-1} , pour I et II et sont d'intensité sensiblement égale. Cette intensité est supérieure à celle observée pour le même système $\text{CH}=\text{CH}$ trans dans la série des diènes ou des triènes lesquels ne renferment d'un tel système sur la chaîne latérale (7). Ces bandes de vibration mettant en évidence la présence de deux systèmes éthyléniques trans disubstitués dans la molécule, ne permettent pas de différencier I et II comme dans la série des triènes où la perturbation apportée par le groupement ester carboxylique en 9 cis est plus important.

Par contre, les vibrations de valence $\nu(\text{C}=\text{C})$ correspondant à des squelettes carbonés conjugués, mais disposés différemment, permettent une différenciation.

- Vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ des doubles liaisons conjuguées

Ces bandes se situent à $1\,618 - 1\,595\text{ cm}^{-1}$ pour I (doublet) et $1\,612\text{ cm}^{-1}$ pour II (singulet avec inflexions). L'explication de leur position respective est délicate, les corrélations vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ -structure n'étant pas bien définies (3) dans la série des polyènes (on observe le phénomène inverse dans la série des triènes, mais avec un doublet moins bien défini pour la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ de l'isomère 9).

b) Spectres ultraviolets

Les spectres U.V. sont caractéristiques des structures I et II.

I présente un maximum unique à $334\text{ m}\mu$ avec un coefficient d'absorption molaire de 30 000. L'absorption qui correspondrait au chromophore de la chaîne latérale et qui serait situé vers $305\text{ m}\mu$ (9), se confond avec l'absorption correspondant à la conjugaison totale.

Il présente un maximum à $275\text{ m}\mu$ peut-être attribuable à la conjugaison 9-10-11-12-13, c'est-à-dire caractéristique de l'isomérisa-

tion en 9 cis, et un autre maximum à 325 m μ probablement dû à la conjugaison totale du système polyénique. Les coefficients d'absorption de l'isomère cis II inférieurs à ceux de l'isomère trans (transition plus faible du moment dipolaire) (64), ainsi que le déplacement hypsochrome de la longueur d'onde du maximum principal d'absorption quand on passe de l'isomère trans à l'isomère cis, s'observent dans la série des pentènes avec le rétinol et à un degré moindre avec le rétinol (65).

	rétinol			rétinal		
	$\lambda(m\mu)$	$\Delta\lambda$	ϵ	$\lambda(m\mu)$	$\Delta\lambda$	ϵ
tout trans	325		52 800	381		43 400
9 cis	323	-2	42 300	373	-8	36 100

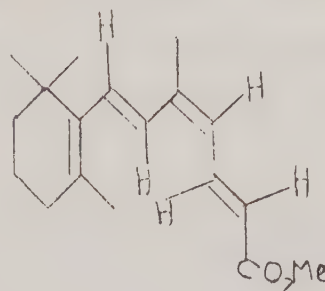
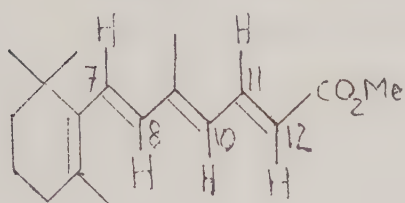
Par contre, dans la série des triènes, une variation analogue est observée pour les coefficients d'absorption, mais pas pour les longueurs d'onde des maxima principaux d'absorption.

	β ionylidène éthanol			β ionylidène acétate de méthyle		
	$\lambda(m\mu)$	$\Delta\lambda$	ϵ	$\lambda(m\mu)$	$\Delta\lambda$	ϵ
tout trans	363		13 600	304		15 600
		+3			+8	
9 cis	366		12 900	312		14 200

c) Spectres de résonance magnétique nucléaire

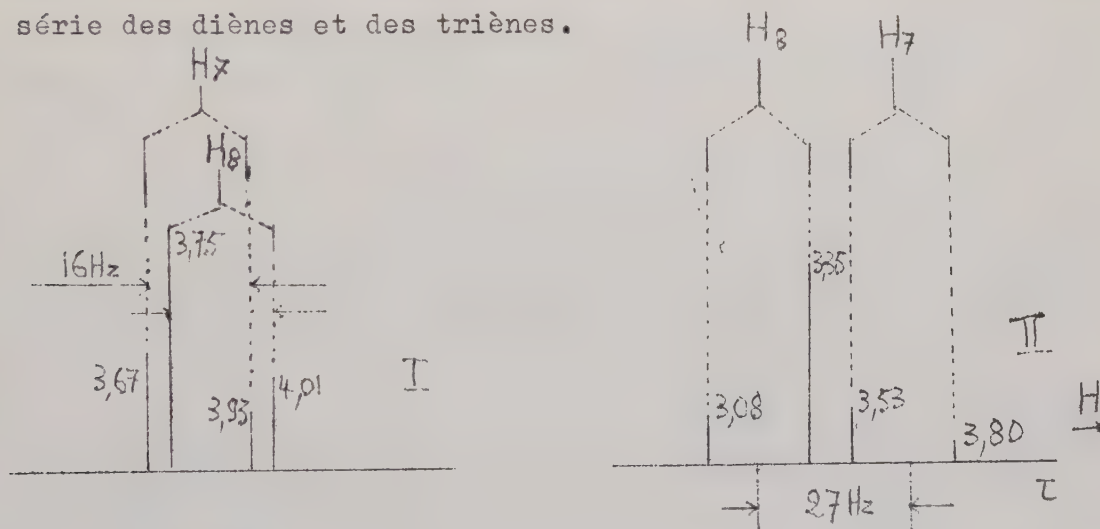
L'examen des structures I et II vues sous l'angle de la résonance protonique, montre deux systèmes de protons couplés différemment :
- le système des protons 7 et 8 couplés mutuellement et qui peuvent donner un système AB différent pour I et II comme dans la série des triènes.

- Le système à trois protons 10-11-12 qui peuvent constituer un système ABC apparenté, différent pour I et II



- Système des protons 7 et 8

Pour I et II, les protons 7 et 8 constituent un système AB avec constante de couplage de 16 Hz, résultat déjà observé dans la série des diènes et des triènes.



I^r présente quatre signaux à :

- 3,67 - 3,93τ (H 7) raies élargies par couplage à longue distance avec le méthylène cyclique 4
- 3,75 - 4,01τ (H 8) raies fines

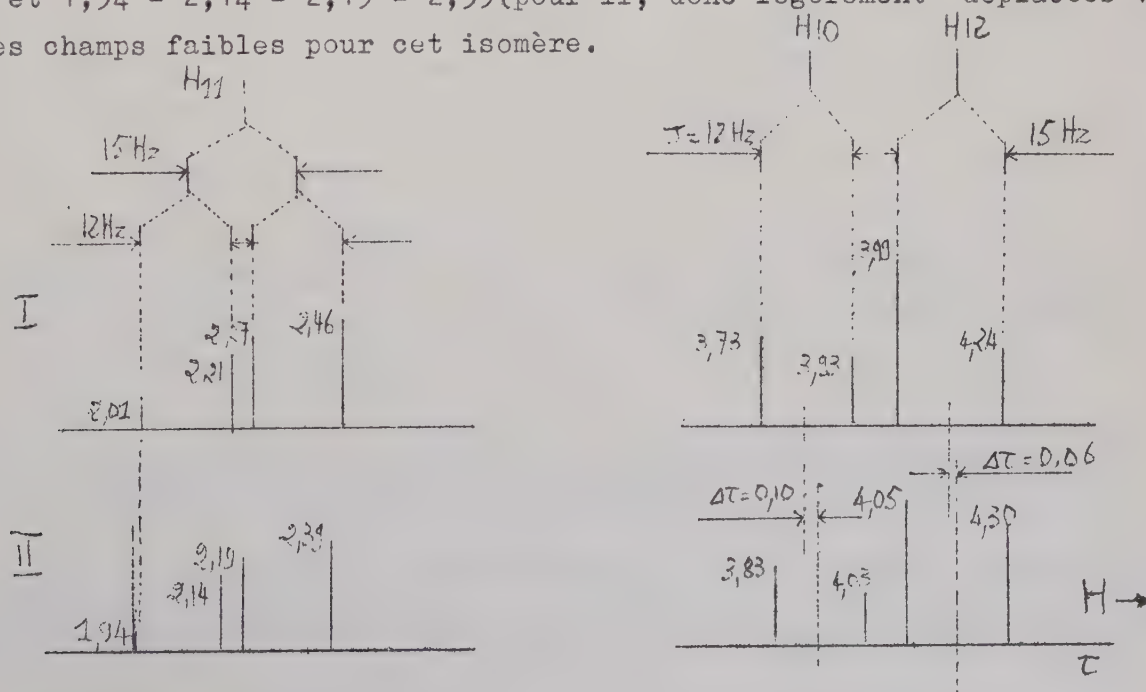
Ce système tend à se rapprocher d'un système A₂.

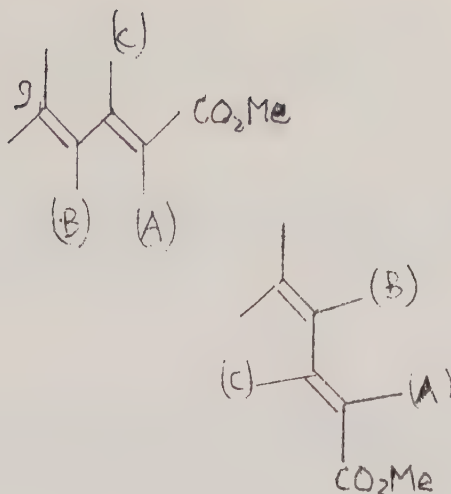
Il présente quatre signaux à $3,08 - 3,35\tau$ (H 8) et $3,53 - 3,80\tau$ (H 7) (raies larges). Ce système AB est analogue à celui observé dans la série des triènes pour le β ionylidène acétate de méthyle 9 cis avec cependant une distance D entre les milieux des deux doublets inférieure : 27 Hz au lieu de 62 Hz. L'hydrogène 8 est déplacé vers les champs faibles par rapport à l'hydrogène 7, comme dans la série β ionylidène acétique, cet effet pouvant être attribué à la double liaison II-12 et à la fonction ester ; toutefois, les signaux de l'hydrogène 7 n'occupent pas une situation identique dans I et II ($3,67 - 3,93$ et $3,53 - 3,80\tau$) contrairement à ce qui a été observé dans les autres séries précédemment décrites.

Système des protons 10 - 11 - 12

Ces protons constituent un système ABC apparenté assez simple puisque A et B ne sont pas couplés : A (H 12), B (H 10), C (H 11).

Le proton 11 couplé avec H12 et H10 donne quatre raies $J_{11-10} = 12$ Hz, $J_{11-12} = 15$ Hz situées à $2,01 - 2,21 - 2,27 - 2,46\tau$ pour I et $1,94 - 2,14 - 2,19 - 2,39\tau$ pour II, donc légèrement déplacées vers les champs faibles pour cet isomère.





Le proton 10 couplé avec le proton 11 donne deux raies à
 3,73 - 3,93 τ pour I
 3,83 - 4,03 τ pour II

Ces raies sont situées vers des champs plus forts pour l'isomère II dans lequel le méthyle 9 et l'hydrogène 10 sont en position cis par rapport à la double liaison 9-10. Cette constatation est peut-être à rapprocher du phénomène observé avec les esters $\alpha\beta$ éthyléniques β méthylés dans la série des triènes pour lesquels l'hydrogène en position cis par rapport au méthyle 9 résonne à des champs plus forts qu'en position trans ; seule différence, ici, la résonance du méthyle 9 n'est pas perturbée puisqu'on observe un signal à 7,96 τ pour I et II. Le proton 12 couplé avec le proton 11 donne deux raies à

3,99 - 4,24 τ pour I
 4,05 - 4,30 τ pour II

avec un couplage de 15 Hz. Pour ce proton 12, la variation dans la position des signaux quand on passe de I à II est plus faible (0,06 τ) que pour le proton 10 (0,10 τ).

III - IRRADIATION DU β IONYLIDENE CROTONATE DE METHYLE TOUT TRANS

L'irradiation est effectuée en solution dans l'éther (60 mg/60 ml) dans une éprouvette en pyrex ($\lambda > 290 \text{ m}\mu$) au moyen d'une lampe

Hanovia moyenne pression de 400 watts. On assiste à la formation de β ionylidène crotonate de méthyle 9 cis, décelable en spectrographie I.R., U.V. et R.M.N.

- en I.R.

La bande ν (C=C) dédoublée à $1\ 618 - 1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ évolue vers une bande unique à $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$.

- en U.V.

On observe un déplacement hypsochrome de $8\ \text{m}\mu$ du maximum d'absorption avec dégradation de la bande d'absorption.

- en R.M.N.

Le spectre R.M.N. montre l'apparition de signaux caractéristiques des protons 7,8 et 10,11,12 à 1,95 - 2,16 2,41 3,08 3,36 3,55 4,29 τ .

L'irradiation effectuée dans l'alcool (60 mg dans 60 ml) dans un ballon en quartz ($\lambda > 190\ \text{m}\mu$) montre une transformation très rapide de polyène initial par rapport à l'irradiation précédente, mais plus difficilement interprétable.

Les spectres infrarouges font apparaître une diminution rapide puis la disparition de la bande ν (C=C), un déplacement de la bande carbonyle de $1\ 715$ à $1\ 735\ \text{cm}^{-1}$. D'autre part, il n'y a pas, comme pour les séries précédemment étudiées, apparition de bandes vers 900 et $3\ 080\ \text{cm}^{-1}$ pouvant caractériser les vibrations de déformation et de valence d'un groupement méthène.

Les spectres U.V. montrent une diminution rapide puis la disparition du maximum d'absorption.

Les spectres R.M.N. sont difficiles à interpréter ; on peut en effet envisager dans l'alcool la fixation de molécules de solvant (66).

Ainsi, dans ces deux irradiations, on n'observe pas la formation de diène conjugué exocyclique caractérisable en infrarouge et en résonance magnétique nucléaire, comme dans la série des diènes et des triènes. Le seul phénomène observé et interprétable en spectrographie est une isomérisation trans-cis autour de la double liaison 9-10 lorsque l'irradiation est effectuée dans l'éther.

C O N C L U S I O N

Dans l'irradiation des systèmes polyéniques étudiés, nous avons pu mettre en évidence, en série diénique et triénique, une isomérisation trans-cis autour de la double liaison 7-8 pour laquelle le méthyle 9 ne constitue pas un obstacle.

Cette isomérisation conduit à la formation de diène conjugué exocyclique quels que soient les groupements fonctionnels situés sur la chaîne latérale en position 9 pour les diènes, en position 11 pour les triènes.

Dans la série des diènes, la β ionone s'isomérisse, en outre, en donnant un dérivé cyclique auto-oxydable en un diol cristallisé.

Dans la série des triènes, le diène conjugué exocyclique existe sous deux formes stéréoisomères autour de la double liaison 9-10.

Dans la série des tétraènes, on n'observe pas d'isomérisation trans-cis autour de la double liaison 7-8, le seul phénomène observable étant une isomérisation autour de la double liaison 9-10 lorsque l'irradiation est effectuée dans un solvant non hydroxylé.

Les techniques spectrographiques I.R., U.V., R.M.N. nous ont permis de suivre en cinétique l'évolution photochimique de ces systèmes polyéniques.

Elle nous ont permis également d'effectuer une étude comparative des isomères d'une même série et d'observer une progression qui

n'est pas toujours régulière quand on passe d'un système donné à son homologue supérieur. Ainsi :

- la spectrographie d'absorption dans l'infrarouge, fait apparaître, avec l'augmentation de la conjugaison, un déplacement bathochrome de la bande $\nu(C=C)$, $CH=CH$ trans, une variation de la position de cette bande qui peut dépendre du degré de conjugaison du polyène mais surtout de l'encombrement des groupements situés en α de cette liaison.
- la spectrographie d'absorption dans l'ultraviolet permet de différencier les polyènes β de conjugaisons différentes, et, plus difficilement, les isomères d'une même série.
- la spectrographie de résonance magnétique nucléaire montre, en ce qui concerne la résonance des protons 7 et 8, l'évolution des systèmes AB ou AX des diènes vers le système A_2 des ~~pentaènes~~ dans la série de la Vitamine A (69).

Ces résultats permettent d'établir une liaison avec les isomérisations effectuées dans la série de la Vitamine A (67).

PARTIE EXPERIMENTALE

NOMENCLATURE ET NUMEROTATION DES POLYENES

Nous remplaçons la nomenclature classique par une nomenclature plus simple qui fait intervenir les appellations β cyclocitryle, β ionyle, retroionyle, utilisées couramment dans la série de la vitamine A. Le terme rétro dû à OROSHNIK (5) se réfère à l'isomère $\beta\gamma$ dérivant de l'isomère $\alpha\beta$ par un réarrangement rétrograde de la double liaison conjuguée. La numérotation utilisée est en accord avec les normes proposées par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (68) pour les caroténoïdes.

CONFIGURATIONS

Les configurations s-cis et s-trans de MULLIKEN autour de la simple liaison 6-7 sont indifféremment utilisées dans la littérature (69) (48). Nous utilisons la configuration s-cis pour l'exposé de nos résultats.

TECHNIQUES UTILISEES

- Spectres d'absorption dans l'infrarouge

Les spectres I.R. sont pris sur spectromètre Perkin-Elmer 137 Infracord pour l'étude de réactions ou Perkin-Elmer 221, équipé d'un ensemble constitué d'un réseau et d'un prisme en ClNa , pour l'identification de produits purs ou en cours d'irradiation.

Solvant : CCl_4 ou CHCl_3 en cas d'insolubilité dans CCl_4 .

- Spectres d'absorption dans l'ultraviolet

Les spectres U.V. sont pris sur spectromètre Beckmann DK1 ou Unicam SP 800.

Solvant : éthanol 95°, méthanol, éther.

L'absorption moléculaire est mesurée par la valeur du coefficient d'absorption molaire. La longueur d'onde correspondante est exprimée en μ .

- Spectres de résonance magnétique nucléaire

Les spectres R.M.N. sont pris sur un appareil Varian HR, émetteur 4 311, champ $H = 14\ 000$ gauss, fréquence 56,4 MHz ou Varian A 60, même champ, fréquence 60 MHz.

Solvant : CCl_4 , CDCl_3 , DMSO - d_6

Référence interne : tétraméthylsilane (TMS)

Les déplacements chimiques sont exprimés en coefficients τ .

Les constantes de couplage entre protons sont indiquées.

- Chromatographie en phase vapeur (C.P.V.)

Les chromatographies en phase vapeur sont réalisées sur Aerograph A 90 P

- Chromatographie sur couche mince (C.C.M.)

Les chromatographies sur couche mince sont réalisées sur support de silice Keiselgel G de Merck (0,2 mm). Les taches sont révélées à la vapeur d'iode. L'éluant est un mélange approprié de méthyléthylcétone et d'heptane (M.E.C.-H.)

- Analyses

Les déterminations microanalytiques sont effectuées au laboratoire de microanalyse du C.N.R.S. à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

- Points de fusion

Les points de fusion sont pris au microscope à platine chauffante de Reichert. Ils ne sont pas corrigés.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les produits sont irradiés en solution (éthanol, méthanol, éther) dans un ballon en quartz ($\lambda > 190 \text{ m}\mu$) de 500 ml ou une éprouvette en pyrex ($\lambda > 290 \text{ m}\mu$) de 200 ml suivant leurs bandes d'absorption (loi de GROTHUSS). Les concentrations utilisées vont de 1 g. à 100 g/l selon le but recherché ; les temps d'irradiation, sont variables avec la concentration et les conditions expérimentales. Un barbotage d'azote R est effectué au sein de chaque solution pour éviter la formation de peroxydes.

Le générateur de rayonnement U.V. est un tube Hanovia Limited Ref. 50/192 moyenne pression (700 mm Hg), puissance 400 watts, placée à 10 cm du ballon ou de l'éprouvette.

Pour des études analytiques effectuées dans les cuves mêmes ($e=1$ ou 10 mm) du spectrographe U.V. on utilise soit une lampe Camag à deux tubes ($\lambda = 254$ et $350 \text{ m}\mu$), puissance 8 watts, soit la lampe Hanovia ci-dessus.

Les irradiations sont contrôlées cinétiquement par spectrographie U.V. . Lorsque des modifications notables interviennent dans les spectres, l'irradiation est arrêtée. On chasse le solvant et prend les spectres I.R. et R.M.N. du résidu.

L'analyse chromatographique sur couche mince de silice permet de différencier les isomères cis et trans d'une même série avant irradiation. Elle ne permet pas de différencier les différents isomères d'un produit en cours d'irradiation.

C H A P I T R E II

β IONONE (β CYCLOCITRYLIDENE ACETONE)

Produit Serlabo

- Pureté chromatographique (pour un échantillon récent)

Un seul pic en C.P.V. à 185° colonne Ucon Polar

Une tâche en C.C.M.

$R_f = 0,60$ M.E.C.-H. 15 - 85

- Spectre I.R.

$$\nu (\text{C=O}) = 1\,665 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu (\text{C=C}) = 1\,600 \text{ cm}^{-1}$$

$$\int_{\alpha} (\text{C-H}) = 975 \text{ cm}^{-1} \qquad \text{CH=CH trans}$$

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ m}\mu, \quad \epsilon = 6\,300 \qquad \lambda_{\text{max}} = 297 \text{ m}\mu, \quad \epsilon = 9\,000$$

- Spectre R.M.N. (CCl_4)

2,70 - 2,95 3,87 - 4,12 τ système AB trans H 7 - H 8

$D = 70 \text{ Hz}$ $\Delta\nu = 68,5 \text{ Hz}$ $J = 16 \text{ Hz}$ $\phi = 4,6$

(D : distance entre les milieux des deux doublets)

$\Delta\nu$: Déplacement chimique

$$\phi = \Delta\nu/J$$

7,80 τ	CH_3	9
8,23 τ	CH_3	5
8,92 τ	$(\text{CH}_3)_2$	I

IRRADIATION DE LA β IONONE : ISOMERES PYRANNIQUE ET $\beta\delta, \delta\epsilon$ EXOCYCLIQUE

Trois solutions de 12 g de β ionone dans 300 ml d'éthanol 95° sont irradiées pendant 48 heures dans un ballon en quartz. Le solvant chassé, le résidu (35 g) repris par l'éther, séché sur Na_2SO_4 , distillé en claisen sous 1mm Hg. Quatre fractions sont recueillies :

F_1 : 3,7 g	90°
F_2 : 6,6 g	90-105°
F_3 : 7,3 g	105-115°
F_4 : 6 g	115-125°

- F_1 contient l'isomère pyrannique

Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\text{max.}} = 286 \text{ m}\mu \quad \epsilon = 4 \ 200$$

Spectre I.R.

$$\nu(\text{C}=\text{C}) = 1 \ 660, 1 \ 600 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1 \ 160, 1 \ 110, 1 \ 070 \text{ cm}^{-1} \text{ éther cyclique}$$

$$\text{Autres bandes : } 1 \ 400, 1 \ 355, 1 \ 310, 1 \ 010, 940 \text{ cm}^{-1}$$

- F_4 contient de la β ionone et de la cétone isomère $\beta\delta, \delta\epsilon$ exocyclique
 Cette fraction est irradiée 24 heures dans 250 ml d'éthanol, distillée, irradiée à nouveau dans 200 ml d'éthanol pendant 24 heures. On obtient 1 g de cétone méthénique distillée en boules.

Spectre I.R.

$$\nu(\text{C}=\text{O}) = 1 \ 710 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\nu_{\text{es}}(\text{CH}_2) &= 3\,080\text{ cm}^{-1} = \text{CH}_2 \\ \delta(\text{C-H}) &= 890\text{ cm}^{-1} = \text{CH}_2\end{aligned}$$

Pas de dérivé cristallisé par oxydation à l'air.

OXYDATION DE L'ISOMERE PYRANNIQUE : AUTO-OXY PHOTO β IONONE

Les 3,7 g de la fraction F₁ précédente sont oxydés en solution dans 50 ml de benzène par une circulation d'air dont le débit est réglé au bulle à bulle. Au bout de quatre jours, un précipité blanc apparaît. Après essorage et recristallisation dans le benzène, il se présente sous la forme de paillettes blanches.

- F = 130° dec.

Analyses :

C ₁₃ H ₂₂ O ₃	: Calc. % :	C 68,99	H 9,80
C ₁₃ H ₂₀ O ₃	: Calc. % :	69,61	8,99
Tr.	:	68,90	9,81
		68,65	9,88
		69,05	9,45

- Solubilité : peu soluble dans CCl₄, soluble dans CHCl₃, éther.

- Spectre U.V. : pas d'absorption

- Spectre I.R. : (CHCl₃ solution 0,1 M, ^{CCl₄} solution diluée 0,005 M)

$$\begin{aligned}\nu(\text{O-H}) &= 3\,610\text{ cm}^{-1} && \text{OH libre} \\ \nu(\text{O-H}) &= 3\,578\text{ cm}^{-1} && \text{OH associé} \\ \delta(\text{C-O-C}) &= 1\,110\text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Autres bandes : 1 390, 1 370, 1 080, 1 060, 1 035, 1 015, 990, 955, 880, 850 cm⁻¹

- C. C. M.

Une tâche $R_f = 0,63$

M.E.C.-H. 50 - 50

- Spectre R.M.N. (DMSO - d_6)

6,63 τ OH tertiaire
 5,67 τ OH secondaire ($J=9$ Hz)
 4,76 τ H oléfinique ($J=2,5$ Hz)
 8,48 τ CH_3 5
 8,75 τ CH_3 9
 8,96 τ $(CH_3)_2$ I

- Dinitro 2-4 phénylhydrazone

F = 198 - 200°

Microanalyse

$C_{19}H_{26}O_6N_4$: Calc. % : C 56,14 H 6,45 O 23,62 N 13,79

$C_{19}H_{24}O_5N_4$: 58,57 6,23 20,60 14,43

Tr. : 58,40 6,51 20,14 14,10

Spectre R.M.N.

Deux quartets à 5,09 5,19 5,29 5,40 τ ($J = 10$ Hz)

5,42 5,52 5,64 5,74 τ ($J = 11$ Hz)

Aucun signal entre 2,8 et 3,2 τ .

Remarque - Ce diol se forme aussi par oxydation lente à l'air du dérivé pyrannique et par oxydation du produit brut résultat de l'irradiation de la β ionone.

- Spectre de masse (A.E.I. - M.S. 9)

Tension d'ionisation : 70 V

Tension d'accélération des ions : 8 kV

Introduction directe

Pic moléculaire à 226 unités de masse

Pic fragment important à 208 unités de masse (M - 18)

DESHYDRATATION DE L'AUTO-OXYPHOTO β IONONE : CETONES α/β ETHYLENIQUES

500 mg du diol sont abandonnés 24 heures dans 50 ml de CHCl_3 contenant 10 mg d'acide trichloroacétique. Cet acide est ensuite neutralisé par une solution de NaHCO_3 ; la phase organique est lavée, séchée concentrée. La C.C.M. et la C.P.V. à $190^\circ/\text{H}$ révèlent l'existence de quatre produits dont l'un est prépondérant à 60%.

On recueille 400 mg de produit brut qui par chromatographie sur colonne de silice Kieselgel H de Merck libèrent à l'éluant benzène-éther 95-5, 220 mg d'une huile présentant les caractéristiques suivantes :

- Spectre I.R.

$$\nu (\text{C=O}) = 1\,685\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu (\text{C=C}) = 1\,608\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu (\text{C-O-C}) = 1\,115\text{ cm}^{-1}$$

Autres bandes : 1 455, 1 440, 1 370, 1 245, 1 035, 870 cm^{-1}

+ Spectre U.V. (éther)

$$\lambda_{\text{max}} = 232\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 15\,700$$

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

4,02 et 4,09 τ proton oléfinique 7

5,45 - 5,56 - 5,67 τ proton 9 couplé gem avec le méthyle

(J = 7 Hz)

8,40 et 8,32 τ CH_3 5

8,58 - 8,70 τ CH_3 9 couplé avec H gem

8,83 - 8,87 τ $(\text{CH}_3)_2$ I

- D.N.P. (pyridine)

F = 199-200°

- Analyse

$C_{13}H_{20}O_2$: Calc. % : C 73,43 H 10,27 O 16,30

Tr. : 74,86 9,97 16,27

73,39 9,44 16,68

IRRADIATION DE LA β IONONE : ETUDE ANALYTIQUE

- concentration : 10 mg/l solvant : méthanol cuves quartz e = 10 mm

- Lampe : Camag 254 m μ distance lampe - cuve d = 5 mm

Les spectres pris aux temps 2,5 10 20 40 mn montrent la disparition simultanée des deux maxima à 220 et 296 m μ .

OXYDATION DE LA β IONONE PAR REACTION HALOFORME : ACIDE β CYCLO-

CITRYLIDENE ACETIQUE

La β ionone oxydée par l'hypochlorite de sodium suivant la méthode de DE TRIBOLET et SCHINZ (70) conduit à l'acide β cyclo-citrylidène acétique.

- F = 105° recrist. éthanol/eau

- Spectre U.V. (éthanol)

$\lambda_{max.} = 280 \text{ m}\mu$, $\xi = 10\ 000$

- Spectre I.R.

$\nu(C=O) = 1\ 695 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(C=C) = 1\ 640 - 1\ 620 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(C-H) = 985 \text{ cm}^{-1}$ CH = CH trans

Autres bandes : 1 420, 1 380, 1 350, 1 282, 1 215, 940 cm^{-1}

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

2,28 - 2,56 4,01 - 4,28 τ système AB trans H 7 - H 8

$J = 16 \text{ Hz}$ $D = 104 \text{ Hz}$ $\Delta\nu = 103 \text{ Hz}$ $\phi = 6,5$

8,22 τ CH_3 5

8,92 τ $(\text{CH}_3)_2$ I

ESTERIFICATION DE L'ACIDE β CYCLOCITRYLIDENE ACETIQUE : β CYCLO-

CITRYLIDENE ACETATE DE METHYLE

- 1,85 g d'acide dans 100 ml d'éther sont estérifiés à zéro degré par 50 ml d'une solution de diazométhane préparé selon ADAMS (71). L'addition dure une demi-heure. Après lavage à la soude éliminant l'acide restant, la phase étherée est lavée à l'eau, séchée, concentrée. On obtient 1,62 g d'acide.

- C.C.M.

Une tache $R_f = 0,66$ M .E.C.-H. 10-90

- Spectre U.V. (éthanol)

$\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 10\ 800$

- Spectre I.R.

ν (C=O) = 1 720 cm^{-1}

ν (C=C) = 1 630 - 1 615 cm^{-1}

ν_{as} (C-O) = 1 310 - 1 260 et 1 165 - 1 190 cm^{-1}

ν_s (C-O) = 1 040 cm^{-1}

δ (C-H) = 975 cm^{-1} CH = CH trans

Autres bandes : 1 430, 1 310, 850 cm^{-1} .

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

2,43 - 2,69 4,05 - 4,32 τ système AB trans H 7 - H 8

$$J = 16 \text{ Hz} \quad D = 97 \text{ Hz} \quad \Delta\nu = 95,7 \text{ Hz} \quad \Phi = 6$$

$$8,35 \tau \text{CH}_3 \quad 5$$

$$8,95 \tau (\text{CH}_3)_2 \quad \text{I}$$

IRRADIATION DU β CYCLOCITRYLIDENE ACETATE DE METHYLE : ESTER $\beta\delta, \delta\epsilon$

EXOCYCLIQUE

1,16 g d'ester en solution dans 116 ml d'éthanol sont irradiés pendant quatre heures dans un ballon en quartz. Le solvant est chassé, le résidu repris par l'éther, séché, concentré.

- Spectre U.V. (éthanol) : pas de maximum à 284 m μ , inflexion à 214 m μ
- Spectre I.R.

$$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 3\,080 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta(\text{C-H}) = 1\,415 \text{ cm}^{-1} \text{ dans le plan de la liaison}$$

$$\delta(\text{C-H}) = 898 \text{ cm}^{-1} \text{ hors du plan de la liaison}$$

Autres bandes : 1 430, 1 325, 1 190, 1 160 cm^{-1} .

Pas de dérivé cristallisé par oxydation à l'air.

β CYCLOCITRYLIDENE ACETATE DE SODIUM EN SOLUTION

2,246 g d'acide neutralisé par 50 ml d'une solution de soude à 9,358 g/l dosée par l'acide oxalique donnent une solution de sel de sodium à 50,0 g/l. Cette solution est diluée cinq fois et irradiée en fractions de 50 ml contenant 500 mg de sel. L'irradiation est contrôlée cinétiquement par spectrographie U.V. sur la solution, et par spectrographie I.R. sur l'acide régénéré après séparation des parties neutres (5%).

- Spectre U.V. : disparition du maximum à 277 m μ .
- Spectre I.R.

$$\begin{array}{ll} \nu (\text{C=O}) = 1\,695\text{ cm}^{-1} & \nu (\text{C=O}) \text{ initial} = 1\,670\text{ cm}^{-1} \\ \nu (\text{C=C}) = 1\,610\text{ cm}^{-1} & \nu (\text{C=C}) \text{ initial} = 1\,600\text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Pas de bande $\int (\text{C-H})$ CH=CH trans à 985 cm^{-1}

$$\int (\text{C-H}) = 900\text{ cm}^{-1} = \text{CH}_2$$

- Analyse (acide)

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$:	Calc. % :	C	74,19	H	9,34	O	16,47
	Tr.	:	72,80		9,44		16,17

- Microhydrogénation dans l'acide acétique (acide)

2,10 doubles liaisons

REDUCTION DE LA β IONONE : β IONOL

5 g de β ionone dans 100 ml d'éther anhydre sont ajoutés au goutte à goutte à 600 mg d' AlLiH_4 recouverts de 30 ml d'éther dans un ballon à fond plat à agitation intérieure magnétique. L'addition terminée, on laisse agiter une heure puis décompose à l'eau glacée en refroidissant énergiquement. Après extraction à l'éther, neutralisation, on sèche sur Na_2SO_4 et concentre. On obtient 4,26 g de β ionol.

- C.C.M.

Une tache $R_f = 0,62$ M.E.C.-H. 40-60

- Spectre U.V. (éter)

$$\lambda_{\text{max.}} = 232\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 6\,000$$

- Spectre I.R.

$$\begin{array}{l} \nu (\text{O-H}) = 3\,622\text{ cm}^{-1} \\ \int (\text{C-H}) = 968\text{ cm}^{-1} \quad \text{CH=CH trans} \end{array}$$

Autres bandes : 1 450, 1 375, 1 360, 1 245, 1 140, 1 045, 935, 840 cm^{-1}

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

3,80 - 4,07 4,47 - 4,73 4,36 5,44 5,55 5,66 5,76
 5,87 τ système H 7 - H 8 - H 9 $J = 16 \text{ Hz}$ (H 7 - H 8) et
 6,5 Hz (couplage H 8 - H 9)
 8,35 τ CH_3 5
 8,65 - 8,76 τ CH_3 9 couplé gem avec H 9 $J = 6,5 \text{ Hz}$
 9,02 τ $(\text{CH}_3)_2$ 1

IRRADIATION DU β IONOL : ISOMERE $\beta\delta, \delta\epsilon$ EXOCYCLIQUE

2 g de β ionol sont irradiés pendant 14 heures dans 200 ml de méthanol. L'alcool chassé, le résidu est repris à l'éther, séché, distillé en boules Eb (1 mm Hg) = 95°.

- Spectre U.V. : pas d'absorption à 232 m μ

- Spectre I.R.

$$\nu (\text{O-H}) = 3\,622 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta (\text{C-H}) = 900 \text{ cm}^{-1} = \text{CH}_2$$

Autres bandes : 1 450, 1 370, 1 235, 1 045 cm^{-1}

Pas de dérivés cristallisé par oxydation à l'air.

CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE ET DE L'ISOMERE $\beta\delta, \delta\epsilon$ EXOCYCLIQUE

DU β CYCLOCITRYLIDENE ACETATE DE METHYLE

On met dans un tube scellé 10 ml de benzène, 400 mg d'ester, 160 mg d'anhydride maléique, 10 mg d'hydroquinone. Le mélange est chauffé pendant 3 heures à 80° puis pendant 4 heures à 150°. Après refroidissement, le tube est ouvert ; 315 mg sont recueillis. Le spectre I.R. montre une faible diminution de l'intensité de la bande $\delta (\text{C-H})$ à 898 $\text{cm}^{-1} = \text{CH}_2$.

ETHYLENE CETAL DE LA β IONONE

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un séparateur d'eau avec réfrigérant, un mélange de 10 g de β ionone, 5 g d'éthylène glycol, quelques cristaux d'acide paratoluène sulfonique dans 200 ml de benzène, est chauffé pendant 44 heures. L'absence de bande carbonyle est contrôlée en I.R. . On verse ensuite dans 200 ml d'eau contenant 10 ml d'ammoniaque, décante, lave à l'eau, sèche sur Na_2SO_4 , concentre, distille Eb (1 mm Hg) = 105°

- C.C.M.

2 taches I $R_f = 0,65$ M.E.C.-H. 20-80
 II $R_f = 0,60$

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\max} = 235, \underline{241}, 249 \text{ m}\mu, \quad \xi_{241} = 7\,000$$

Séparation de l'isomère I (éthylène cétal de la β ionone)

Trois chromatographies préparatives sur couche épaisse de silice (0,5 mm). Kieselgel G de Merck sont effectuées sur trois échantillons de 140 mg de cétal. Après élution au mélange M.E.C.-H. 20-80, la bande correspondant à l'isomère I est découpée et lavée à l'éther. On récupère 45 mg de produit qui correspondent à l'éthylène cétal de la β ionone.

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\max} = 235 \text{ m}\mu, \quad \xi = 6\,500$$

- Spectre I.R.

$$\nu(\text{C-O-C-O-C}) = 1\,050 \quad \text{cétal}$$

$$\nu(\text{C-H}) = 970 \text{ cm}^{-1} \quad \text{CH=CH trans}$$

Autres bandes : 1 450 , 1 360, 1 260, 945, 865 cm^{-1}

- Spectre R.M.N. (CCl_4)

3,74 - 4,02 4,62 - 4,90 τ système AB trans H 7 - H 8

$J = 15,5 \text{ Hz}$ $D=50 \text{ Hz}$ $\Delta\nu = 47,4 \text{ Hz}$ $\phi = 3,0$

6,14 τ CH_2 céta1

8,35 τ CH_3 5

8,60 τ CH_3 9

9,05 τ $(\text{CH}_3)_2$ I

Séparation de l'isomère II (éthylène céta1 de la rétroionone)

Même technique que pour I

- Spectre U.V. (éthanol)

Absorption caractéristique d'un diène rétro

$\lambda_{\text{max}} = 235, \underline{240}, 250 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{240} = 7 \text{ } 100$

C H A P I T R E III ---

β IONOLYL ACETATE D'ETHYLE

57,6 g de β ionone et 60 g de bromoacétate d'éthyle dans 150 ml de solvant benzène-éther 2/3-1/3 sont ajoutés goutte à goutte à 23,5 g de zinc activé (72). On fait démarrer la réaction par chauffage avec une lampe infrarouge et arrête le chauffage quand un reflux régulier est établi. L'addition terminée, on laisse agiter pendant une heure et verse sur 600 ml de H_2SO_4 10 % glacé. La phase organique est décantée la phase aqueuse extraite à l'éther, les extraits organiques joints, neutralisés par $NaHCO_3$, lavés à l'eau, séchés sur Na_2SO_4 , concentrés.

$$m = 82 \text{ g} \quad p = 97 \%$$

- C.C.M.

une tache $R_f = 0,22$ M.E.C.-H. 10-90

- Spectres I.R.

$$\begin{aligned} \nu(O-H) &= 3\,515 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(C=O) &= 1\,725 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(C-O) &= 1\,190 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(C-H) &= 970 \text{ cm}^{-1} \quad \text{CH=CH trans} \end{aligned}$$

- Spectres U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ m}\mu, \quad \epsilon = 10\,000$$

- Spectres R.M.N. (CCl_4)

$$3,82 - 4,12 \quad 4,54 - 4,83 \text{ [système AB trans H 7 - H 8]}$$

$J = 15,7 \text{ Hz}$ $D = 42 \text{ Hz}$ $\Delta\nu = 39,0 \text{ Hz}$ $\Phi = 2,5$
 $5,72 - 5,87 - 5,99 - 6,14 \tau \underline{\text{CH}_2} - \text{CH}_3$ ($J=7 \text{ Hz}$)
 $7,53 \tau \text{ CH}_2$ 10
 $8,45 \tau \text{ CH}_3$ 5
 $8,75 \tau \text{ CH}_3$ 9
 $8,65 - 8,77 - 8,89 \tau \underline{\text{CH}_3} - \text{CH}_2$ ($J=7 \text{ Hz}$)
 $9,08 \tau (\text{CH}_3)_2$ 1

- Analyse

$\text{C}_{17}\text{O}_3\text{H}_{28}$: Calc. % : C 72,82 H 10,06 O 17,12
 Tr. : 72,66 9,78 17,72

RETROIONYL ACETATE D'ETHYLE

30 g de β ionolyl acétate en solution dans 100 ml de pyridine sont déshydratés par 20 ml de POCl_3 à -5° et sous azote. On laisse reposer deux heures à température ambiante puis chauffe une demi-heure au bain-marie. La solution est ensuite versée sur de la glace et extraite au pentane. La phase organique est neutralisée par lavage avec une solution de HCl dilué, lavée à l'eau, séchée, concentrée. On obtient 25 g d'un mélange d'esters R et β , $R_f = 0,67$ (R) et 0,77 (isomère β non discernables) M.E.C.-H. 10-90.

- Spectre U.V. (éthanol) du mélange

$\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 22 \text{ 500}$

Une chromatographie sur couche épaisse de silice, permet de séparer l'isomère R.

- Spectre I.R.

$\nu (\text{C=O}) = 1 \text{ 735 cm}^{-1}$

$\nu (\text{C-O}) = 1 \text{ 180 cm}^{-1}$

Absence de bandes à $960-975 \text{ cm}^{-1}$ $\int$ (E-H) CH=CH trans des isomères β

- Spectre U.V. (éthanol)

$\lambda_{\text{max}} = 275, \underline{285}, 293 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{285} = 26 \text{ 000}$

- Spectre R.M.N. (CCl_4)

3,80 - 4,07 4,32 - 4,61 τ système AB H 7 - H 8 ($J = 16 \text{ Hz}$)
 5,75 - 5,87 - 5,98 - 6,10 τ $\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$ ($J = 7 \text{ Hz}$)
 7,30 τ CH_2 10
 8,25 τ CH_3 5
 8,51 τ CH_3 9
 8,64 - 8,77 - 8,90 τ $\underline{\text{CH}_3}\text{-CH}_2$ ($J = 7 \text{ Hz}$)
 9,03 τ $(\text{CH}_3)_2$ 1

ACIDE RETROIONYL ACETIQUE

25 g du mélange d'ester précédent sont saponifiés par 20 g de KOH dans 45 ml d'éthanol et 90 ml d'eau. Après chauffage à reflux pendant trois heures, la majeure partie de l'alcool est chassée ; on ajoute 500 ml d'eau, extrait les parties neutres (0,21 g) à l'éther, acidifie par 100 ml de H_2SO_4 20 %, extrait à l'éther.

On obtient 20 g d'acides, mélange d'isomères R et β .

- Spectre U.V. : sensiblement identique à celui du mélange d'esters ci-dessus.

ACIDES β IONYLIDENE ACETIQUES STEREOISOMERES

7 ml de PCl_3 sont ajoutés à 20 g d'acide dans 300 ml de benzène anhydre. La solution est agitée pendant une heure. On laisse reposer 24 heures, décante la solution du H_3PO_4 formé et chasse la majorité du benzène. Le chlorure d'acide formé n'est pas isolé. On ajoute 500 ml d'une solution de NaOH à 50 g/l, extrait à l'éther les parties neutres, acidifie par H_2SO_4 dilué, extrait à l'éther. On obtient 18 g d'acides ionylidène acétiques 9 trans et 9 cis.

1) Acide 9 trans

Par cristallisation dans l'acétonitrile (50) à 5°, on sépare 4,45 g d'acide trans dont la pureté est contrôlée en I.R. (acide trans : bande CH=CH trans à 960 cm^{-1} , acide cis : bande à 975 cm^{-1}).

- Spectre I.R.

$$\begin{aligned} \nu(\text{C=O}) &= 1\ 685 - 1\ 680\text{ cm}^{-1} \\ \nu(\text{C=C}) &= 1\ 600\text{ cm}^{-1} \\ \delta(\text{C-H}) &= 960\text{ cm}^{-1} \quad - \text{CH} = \text{CH} - \text{trans} \\ \delta(\text{C-H}) &= 870\text{ cm}^{-1} \quad > \text{C} = \text{CH} - \end{aligned}$$

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\text{max}} = 260\text{ m}\mu, \epsilon = 14\ 200 \quad \lambda_{\text{max}} = 295\text{ m}\mu, \epsilon = 14\ 500$$

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

$$\begin{aligned} 3,22 - 3,47 \quad 3,76 - 4,03 \tau \quad \text{système AB trans H 7 - H 8} \\ J = 16\text{ Hz} \quad D = 33\text{ Hz} \quad \Delta\nu = 29\text{ Hz} \quad \phi = 1,8 \\ 4,23 \tau \text{ H } 10 \\ 7,66 \tau \text{ CH}_3 \quad 9 \\ 8,30 \tau \text{ CH}_3 \quad 5 \\ 8,97 \tau (\text{CH}_3)_2 \quad 1 \end{aligned}$$

2) Acide 9 cis

L'acide 9 cis cristallise dans les eaux-mères à température ambiante en entraînant un peu de trans. On l'obtient plus facilement par saponification de l'ester méthylique correspondant (voir chromatographie des esters).

- Spectre I.R.

$$\begin{aligned} \nu(\text{C=O}) &= 1\ 680\text{ cm}^{-1} \\ \nu(\text{C=C}) &= 1\ 605 - 1\ 590\text{ cm}^{-1} \\ \delta(\text{C-H}) &= 975\text{ cm}^{-1} \quad \text{CH=CH trans} \end{aligned}$$

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\text{max}} = 258\text{ m}\mu, \epsilon = 13\ 700 \quad \lambda_{\text{max}} = 310\text{ m}\mu, \epsilon = 17\ 200$$

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

2,22 - 2,49 3,25 - 3,53 τ système AB trans H 7 - H 8
 $J = 16 \text{ Hz}$ $D = 72 \text{ Hz}$ $\Delta\nu = 59,8 \text{ Hz}$ $\varphi = 3,7$
 4,35 τ H 10
 7,92 - 7,94 τ CH_3 9 $J = 1,5 \text{ Hz}$
 8,25 τ CH_3 5
 8,94 τ $(\text{CH}_3)_2$ 1

ESTERS β IONYLIDENE ACETIQUES STEREOISOMERES

Après cristallisation de l'acide β ionylidène acétique tout trans, on évapore l'acétonitrile des eaux-mères et recueille 12,7 g d'acides qui estérifiés par 150 ml d'une solution de diazométhane préparée selon ADAMS donnent un mélange de 11 g d'esters.

Deux chromatographies sur colonne de silice Kieselgel H de Merck effectuées sur 5 et 6 g d'esters permettent de séparer quantitativement les esters 9 trans et 9 cis.

	1,360 g cis 61 %	
	0,036 g cis et trans	Eluant : benzène
5 g	0,537 g trans 27 %	SiO_2 : 500 g
	0,200 g trans impur	diamètre colonne : 5 cm
		hauteur : 60 cm
	2,133 g	

	2,160 g cis 68 %	
	0,129 g cis et trans	
6 g	0,711 g trans 20 %	Mêmes conditions
	0,315 g trans impur	
	3,315 g	

Soit : ester 9 cis : 3,520 g
 ester 9 trans : 1,248 g

En tenant compte des 4,450 g d'acide trans séparé, cette méthode par cristallisation et chromatographie permet de séparer quantitativement les isomères 9 trans et 9 cis dans les proportions de 60 % trans. 40 % cis.

1) Ester 9 trans

- C.C.M.

Une tache $R_f = 0,69$ M.E.C.-H. 10-90

- Spectre I.R.

$$\begin{aligned}\nu(C=O) &= 1\,715\text{ cm}^{-1} \\ \nu(C=C) &= 1\,605\text{ cm}^{-1} \\ \nu(C-O) &= 1\,155\text{ cm}^{-1} \\ \delta(C-H) &= 960\text{ cm}^{-1} \quad CH = CH \text{ trans}\end{aligned}$$

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\begin{aligned}\lambda_{\max} &= 258\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 13\,500 & \lambda_{\max} &= 304\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 15\,600 \\ (\text{Litt.})^{(50)} \lambda_{\max} &= 258\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 12\,900 & \lambda_{\max} &= 302\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 15\,200\end{aligned}$$

- Spectre R.M.N. ($CDCl_3$)

$$\begin{aligned}3,26 - 3,55 & \quad 3,81 - 4,10 \quad \tau \text{ système AB trans H 7 - H 8} \\ J &= 15,7\text{ Hz} \quad D = 31,6\text{ Hz} \quad \Delta\nu = 27,4\text{ Hz} \quad \phi = 1,7 \\ 4,26 & \tau \text{ H 10} \\ 6,30 & \tau \text{ CH}_3 \text{ ester} \\ 7,66 - 7,68 & \tau \text{ CH}_3^9 \quad J = 1,5\text{ Hz} \\ 8,32 & \tau \text{ CH}_3^5 \\ 8,97 & \tau (\text{CH}_3)_2^1\end{aligned}$$

2) Ester 9 cis

- C.C.M.

une tache $R_f = 0,66$ M.E.C.-H. 10-90

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\begin{aligned}\lambda_{\max} &= 258\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 10\,700 & \lambda_{\max} &= 312\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 14\,200 \\ \text{Litt.}(50) \lambda_{\max} &= 260\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 9\,900 & \lambda_{\max} &= 310\text{ m}\mu, \quad \epsilon = 13\,500\end{aligned}$$

- Spectre I.R.

$$\begin{aligned}\nu (\text{C=O}) &= 1\,712\text{ cm}^{-1} \\ \nu (\text{C=C}) &= 1\,608 - 1\,592\text{ cm}^{-1} \\ \nu (\text{C-O}) &= 1\,155\text{ cm}^{-1} \\ \delta (\text{C-H}) &= 975\text{ cm}^{-1} \quad \text{CH} = \text{CH trans}\end{aligned}$$

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

$$\begin{aligned}2,17 - 2,47 \quad 3,27 - 3,57 \quad \tau \text{ système AB trans H 7 - H 8} \\ J = 16,5\text{ Hz} \quad D = 62\text{ Hz} \quad \Delta\nu = 59,8\text{ Hz} \quad \phi = 3,6 \\ 4,34 \tau \text{ H 10} \\ 6,30 \tau \text{ CH}_3 \text{ ester} \\ 7,94 - 7,96 \tau \text{ CH}_3 \quad 9 \quad J = 1,5\text{ Hz} \\ 8,23 \tau \text{ CH}_3 \quad 5 \\ 8,94 \tau (\text{CH}_3)_2 \quad 1\end{aligned}$$

Saponification : Acide 9 cis

1,025 g sont chauffés trois heures à reflux avec 0,8 g de KOH dans 6 ml d'eau et 3 ml d'éthanol. L'alcool chassé, on ajoute 20 ml d'eau, extrait les parties neutres, acidifie par H_2SO_4 10 %, extrait l'acide. On recueille 0,56 g d'acide cis pur cristallisable dans le mélange méthanol/eau.

ALCOOLS β IONYLIDENE ETHYLIQUES STEREOISOMERES

1) β ionylidène éthanol 9 trans

4,40 g d'acide 9 trans sont réduits par 1,500 g d' AlLiH_4 dans 120 ml d'éther anhydre. L'addition s'effectue à -10° sous azote R, la solution étant agitée. On agite encore quatre heures à température ambiante puis décompose à l'eau, essore la lithine précipitée, décante et lave la phase étherée. On obtient 3,25 g d'alcool 9 trans.

- C.C.M.

une tache $R_f = 0,58$ M.E.C.-H. 40-60

- Spectre I.R.

$$\nu(\text{O-H}) = 3\ 622\ \text{cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-H}) = 960\ \text{cm}^{-1} \quad \text{CH} = \text{CH trans}$$

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\text{max}} = 239\ \text{m}\mu, \epsilon = 13\ 400 \quad \lambda_{\text{max}} = 263\ \text{m}\mu, \epsilon = 13\ 600$$

Litt. (50) $\lambda_{\text{max}} = 237\ \text{m}\mu, \epsilon = 13\ 400 \quad \lambda_{\text{max}} = 259\ \text{m}\mu, \epsilon = 13\ 500$

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

3,92 τ système H 7 - H 8

4,25 - 4,39 - 4,51 τ H 10 couplé avec CH_2 alcool ($J = 7\ \text{Hz}$)

5,65 - 5,77 τ CH_2 alcool couplé avec H 10

8,15 (inflexion) - 8,17 τ CH_3 9 ($J = 1,5\ \text{Hz}$)

8,33 τ CH_3 5

9,00 τ $(\text{CH}_3)_2$ 1

2) β ionylidène éthanol 9 cis

2,55 g d'ester sont réduits par 1 g d' AlLiH_4 dans 100 ml d'éther dans les mêmes conditions que précédemment. On obtient 2,37 g d'alcool cis

- C.C.M.

une tache $R_f = 0,56$ M.E.C.-H. 40-60

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\text{max}} = 244\ \text{m}\mu, \epsilon = 121\ 000 \quad \lambda_{\text{max}} = 266\ \text{m}\mu, \epsilon = 12\ 900$$

Litt. (50) $\lambda_{\text{max}} = 240\ \text{m}\mu, \epsilon = 10\ 800 \quad \lambda_{\text{max}} = 266\ \text{m}\mu, \epsilon = 12\ 300$

- Spectre I.R.

$$\nu(\text{O-H}) = 3\ 622\ \text{cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-H}) = 960\ \text{cm}^{-1}$$

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

3,40 - 3,68 3,73 - 4,00 τ système H 7 - H 8
 $J = 16 \text{ Hz}$ $D = 19,2 \text{ Hz}$ $\Delta\nu = 10,5 \text{ Hz}$ $\phi = 0,65$
 4,34 - 4,47 - 4,58 τ H 10 couplé avec CH_2 alcool ($J = 7 \text{ Hz}$)
 5,66 - 5,78 τ CH_2 alcool couplé avec H 10
 8,08 - 8,10 τ CH_3 9 ($J = 1,5 \text{ Hz}$)
 8,31 τ CH_3 5
 8,99 τ $(\text{CH}_3)_2$ I

IRRADIATION DES ESTERS METHYLIQUES

1) Analytique (voir partie théorique)

2) Préparative

115 mg d'ester cis ou trans sont irradiés en solution dans 50 ml d'éthanol dans un ballon en quartz de 250 ml au moyen d'une lampe Hanovia équipée d'un filtre anticalorique en pyrex ($\lambda > 290 \text{ m}\mu$) et placée à 10 cm du ballon.

Durée des irradiations : 5, 20, 40, 120 mn. Après chaque irradiation, l'alcool est chassé, le résidu repris à l'éther, séché, concentré.

Ester trans

115 mg irradiés	5 mn	→ 100 mg
100 mg	" 15 mn (20 mn)	→ 80 mg
80 mg	" 20 mn (40 mn)	→ 70 mg
70 mg	" 80 mn (120 mn)	→ 50 mg

t(mn)		0	5	20	40	120
$\lambda_1 = 258 \text{ m}\mu$	ξ_1	13 400	12 400	12 000	10 000	5 300←(palier)
$\lambda_2 = 304 \text{ m}\mu$	ξ_2	15 400	12 500	9 300←(palier)		
$\lambda' = 215 \text{ m}\mu$	ξ'					11 000

Ester cis

Conditions analogues

IRRADIATION DES ALCOOLS1) Analytique (alcool 9 cis)

Concentration : 320 mg/l cuves quartz e = 1 mm

lampe : Camag 254 m μ distance lampe-cuve : 5 cm , solvant : éther2) Préparative (voir partie théorique).

CHAPITRE IV

ACIDE RETROIONYLE CROTONIQUE

1) Réaction de Reformatsky (β ionone - γ bromocrotonate d'éthyle

48,8 g de β ionone et 61,7 g de bromocrotonate d'éthyle dans 150 ml de benzène sont ajoutés pendant deux heures à 20 g de zinc traité. La réaction est catalysée par un cristal d'iode. L'addition terminée, on verse sur 600 ml de H_2SO_4 10% glacé, extrait à l'éther et recueille 65 g de produit brut I.

- Spectre I.R.

$$\nu(C=O) = 1\,720\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(C=C) = 1\,610\text{ cm}^{-1}$$

bande $\nu(C=O)$ de la β ionone

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\text{Triène rétro } \lambda_{\text{max.}} = 275, \underline{290}, 300\text{ m}\mu$$

2) Saponification de I

29,2 g de I sont saponifiés par 15 g de KOH dans 40 ml d'éthanol 95° et 80 ml d'eau. Après séparation de parties neutres (6g), on extrait 13 g d'acides bruts **K**.

- Spectre U.V. (éthanol)

Tétraène rétro

$$\lambda_{\max} = 305, \underline{319}, 332 \text{ m}\mu, \begin{matrix} \epsilon_{319} = 20\,400 \\ \epsilon_{332} = 18\,000 \end{matrix}$$

ACIDES β IONYLIDENE CROTONIQUES

On ajoute 2 ml de PCl_3 à 8 g de II en solution dans 50 ml de benzène, agite pendant une heure et laisse reposer 20 heures. L'acide phosphorique décanté, on chasse la majorité du benzène et verse 90 ml de NaOH 5%. Après séparation de parties neutres, on acidifie, extrait à l'éther et recueille 5,5 g d'acides bruts III.

- Spectre U.V. (éthanol)

$$\lambda_{\max} = 326 \text{ m}\mu, \epsilon = 9\,200$$

$$\text{Litt. (93)} \quad \lambda_{\max.} = 325 \text{ m}\mu \quad \epsilon = 32\,500$$

ESTERS β IONYLIDENE CROTONIQUES

4,76 g de III traités par une solution de diazométhane ADAMS donnent un mélange de 3,86 g d'esters correspondants 9 trans et 9 cis IV

$$R_f \text{ 9 cis} = 0,70 \quad \text{M.E.C.-H. 10-90}$$

$$R_f \text{ 9 trans} = 0,60$$

Par chromatographie de IV sur colonne de silice (500g) montée avec le mélange solvant benzène-éther 50-50, on obtient par élution au même mélange :

177 mg d'ester cis

50 mg d'esters cis et trans

570 mg d'ester trans

1) β ionylidene crotonate de méthyle 9 trans

- Spectre U.V. (ethanol)

$$\lambda_{\max} = 334 \text{ m}\mu, \epsilon = 30\,000$$

- Spectre I.R.

$$\nu(\text{C=O}) = 1\,715 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C=C}) = 1\,618 - 1\,595 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-O}) = 1\,143 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-H}) = 972 \text{ cm}^{-1} \quad \text{CH=CH trans}$$

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

$$2,01 - 2,21 - 2,27 - 2,46 \tau \text{ H II} \quad J = 12 \text{ et } 15 \text{ Hz}$$

$$3,67 - 3,93 \tau \text{ H 7} \quad J = 16 \text{ Hz}$$

$$3,73 - 3,93 \tau \text{ H 10} \quad J = 12 \text{ Hz}$$

$$3,75 - 4,01 \tau \text{ H 8} \quad J = 16 \text{ Hz}$$

$$3,99 - 4,25 \tau \text{ H 12} \quad J = 15 \text{ Hz}$$

$$6,23 \tau \text{ CO}_2\text{CH}_3$$

$$7,96 \tau \text{ CH}_3 \text{ 9}$$

$$8,28 \tau \text{ CH}_3 \text{ 5}$$

$$8,98 \tau (\text{CH}_3)_2 \text{ I}$$

2) β ionylidene crotonate de méthyle 9 cis

- Spectre U.V. (ethanol)

$$\lambda_{\max} = 975 \text{ m}\mu, \epsilon = 14\,700$$

$$\lambda_{\max} = 327 \text{ m}, \epsilon = 24\,000$$

- Spectre I.R.

$$\nu(\text{C=O}) = 1\,720 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C=C}) = 1\,612 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-O}) = 1\,160 - 1\,130 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C-H}) = 972 \text{ cm}^{-1} \quad \text{CH=CH trans}$$

- Spectre R.M.N. (CDCl_3)

1,94 - 2,14 - 2,19 - 2,39 τ H II J = 12 et 15 Hz
 3,08 - 3,35 τ H 8 J = 16 Hz
 3,53 - 3,80 τ H 7 J = 16 Hz
 3,83 - 4,03 τ H 10 J = 12 Hz
 4,05 - 4,30 τ H 12 J = 15 Hz

Autres signaux identiques à ceux de l'isomère 9 trans.

IRRADIATION DU β IONYLIDENE CROTONATE DE METHYLE 9 TRANS

- Irradiation dans l'éther : effectuée dans une éprouvette en pyrex pour une solution 60 mg/60 ml au moyen d'une lampe Hanovia moyenne pression de 400 watts.

Temps d'irradiation : 30, 60, 110 mn. L'échantillon irradié 110 mn est reirradié 30 mn dans un ballon en quartz : la courbe d'absorption U.V. correspond à celle de l'isomère 9 cis.

- Irradiation dans l'alcool : effectuée dans un ballon en quartz pour une solution 60 mg dans 60 ml, même lampe que précédemment.

Temps d'irradiation : 10, 40, 100 mn.

Les spectres U.V. indiquent une disparition du maximum d'absorption.

Les spectres R.M.N. sont difficilement interprétables.

Les spectres I.R. n'indiquent pas l'apparition de bandes vers 900 et 3080 cm^{-1} correspondant à un groupement méthène.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 M. MOUSSERON-CANET, M. MOUSSERON, P. LEGENDRE et J. WYLDE,
Bull. Soc. Chim. 1963, 379. P. LEGENDRE, Thèse, Montpellier, 1964.
- 2 E.A. BRAUDE, Experientia, 1955, II, 457 .
- 3 K.R. FARRAR, J.C. HAMLET, H.B. HENBEST et E.R.H. JONES, J. chem.
Soc., 1952, 2 657.
- 4 E.A. BRAUDE, Annu. Rep. Progr. Chem., 1945, 12, 105 .
- 5 W. OROSHNIK, G. KARMAŠ et A.D. MEBANE, J. amer. chem. Soc. ,
1952, 74, 295 .
- 6 J.H.A. RUMMENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1965, 84, 14 .
- 7 C.D. ROBESON, W.P. BLUM, J.M. DIETERLE, J.D. CAWLEY et J.G. BAXTER,
J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 4 120 .
- 8 J. LECOMTE, Bull. Soc. chim. , 1959, 1 062.
- 9 E.R. BLOUT, M. FIELDS et R. KARPLUS, J. amer. chem. Soc., 1948,
70, 194 .
- 10 L.M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectros-
copy in Organic Chemistry, Pergamon Press, 1959, p. 62.
- 11 L. ZECHMEISTER et R.M. LEMMON, J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 317 .
- 12 S. LEACH, E. MIGIRDYCIAN et L. GRAJCAR, J. Chim. phys., 1959, 56,
749 .
- 13 W.A. NOYES, G.S. HAMMOND et J.N. PITTS, Advances in Photochemistry
Wiley, 1963, T.I., p. 3.

- 14 G.N. LEWIS, D. LIPKIN et T.T. MAGEL, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 3 005.
- 15 J.J. DANNENBERG et J.H. RICHARDS, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 1 626.
- 16 G.S. HAMMOND, N.J. TURRO et P.A. LEERMAKERS, J. chem. Phys., 1962, 66, 1 144.
- 17 G.S. HAMMOND et J. SALTIEL, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 4 983.
- 18 G.S. HAMMOND, J. SALTIEL, A.A. LAMOLA, N.J. TURRO, J.J. BRADSHAW D.O. COWAN, R.C. COUNSELL, V. VOGT et C. DALTON, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3 197.
- 19 N.J. TURRO et G.S. HAMMOND, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2 841.
- 20 G.S. HAMMOND et R.S.H. LIU, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 477.
- 21 G. BUCHI et N.C. YANG, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2 318.
- 22 P. de MAYO, Canad. J. Chem., 1961, 39, 2 135.
- 23 P. de MAYO, Molecular Rearrangements, Wiley, 1964, T. II, p. 785.
- 24 R.F. ROBEY, C.E. MORRELL et H.K. WIESE, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 627. K. ALDER, Ann. Chem., 1951, 571, 157.
- 25 L. PAULING, Helv. chim. Acta, 1949, 32, 2 241.
- 26 M. MOUSSERON-CANET, M. MOUSSERON et P. LEGENDRE, Bull. Soc. chim. 1961, 1 509.
- 27 M. MOUSSERON-CANET, A. BARTISSOL et J.C. MANI, Bull. Soc. chim. 1965, 2 703.
- 28 E.L. ELIEL, M.H. GIANNI, Th. WILLIAMS et J.B. STOTHERS, Tetrahedron Letters, 1962, 746.
- 29 L.P. KUHN, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 2 493.
- 30 K. NAKANISHI, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, 1964, p. 30.
- 31 A.R.H. COLE, P.R. JEFFERIES et G.T.A. MULLER, J. chem. Soc. 1959, 1 220.
- 32 A.R.H. COLE et P.R. JEFFERIES, J. chem. Soc., 1956, 4 392.

- 33 S.C. BURKET et R.M. BADGER, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 4 397.
- 34 R.A. FRIEDEL, J.L. SHULTZ et G. SHARKEY, Anal. Chem., 1956, 28, 926.
- 35 H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et WILLIAMS, Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds, Holden-Day, 1964, p. 42.
- 36 R.B. WOODWARD, J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 1 125.
- 37 E.A. BRAUDE et C.J. SIMMONS, J. chem. Soc., 1955, 3 568.
- 38 L.M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, 1959, p. 62.
- 39 G. DUPONT, Bull. Soc. chim. 1948, 838.
- 40 A. WINTERSTEIN, Angew. Chem., 1960, 72, 906.
- 41 P. KARRER, H. SALOMON, R. MORF et O. WALKER, Helv. chim. Acta, 1932, 15, 878.
- 42 J.G. BAXTER, Progr. Chim. Subst. org. nat., 1952, 2, 41.
- 43 P. KARRER et J. KEHRLE, Helv. chim. Acta, 1952, 35, 2 570.
- 44 H.O. HUISMAN, A. SMIT, S. VROMEN et L.G.M. FISSCHER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1952, 71, 899.
- 45 W. OROSHNIK, G. KARMAK et A.D. MEBANE, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 3 807.
- 46 H.O. HUISMAN, A. SMIT, P.H. van LEEUWEN et J.H. van RIJ, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1956, 75, 977.
- 47 K. EITER, E. TRUSCHEIT et H. OEDOGGER, Angew. Chem., 1960, 72, 948.
- 48 P.H. van LEEUWEN et H.O. HUISMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1961, 80, 1 115.
- 49 M. MOUSSERON-CANET et A. BARTISSOL, Bull. Soc. chim., 1965, 2 440.
- 50 C.D. ROBESON, J.D. CAWLEY, L. WEISLER, H. STERN, C.C. EDDINGER et A.J. CHECHAK, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4 111.
- 51 K. HIRAYAMA, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 373.
- 52 L.M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, 1959, p. 121.

- 53 M. GIURGEA, V. TOPA et S. HAAGEA, J. Chim. phys., 1961, 58, 707.
- 54 J. WIEMAN, Y. PASCAL et J. CHUCHE, Relations entre la structure et les propriétés physiques, Masson, p. 470.
- 55 R.B. BATES et D.M. GALE, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5 749.
- 56 E. MIGIRDYCIAN et S. LEACH, J. Chim. phys., 1961, 58, 409.
- 57 E.R.H. JONES, D.G. O'SULLIVAN et M.C. WHITING, J. chem. Soc., 1949, 1 415.
- 58 A.S. DREIDING et R. PLATT, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 717.
- 59 J. COLONGE et J. VARAGNAT, Bull. Soc. chim., 1963, 1 453.
- 60 D.A. van DORP et J.F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1946, 65, 338.
- 61 W. OROSHNIK et A.D. MEBANE, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 723 .
- 62 H. INHOFFEN, F. BOHLMANN et M. BOHLMANN, Ann. Chem. 1950, 568, 47
- 63 G.I. SAMOKHVALOV, M.A. MIROPOL'SKAYA, L.A. VAKULOVA et N.A. PREOBRAZHENSKII, Chem. Abstr., 1957, 51, 7 331.
- 64 W.A. NOYES, G.S. HAMMOND et J.N. PITTS, Advances in Photochemistry, Interscience Publishers, TI, p. 278.
- 65 R.A. MORTON et G.A. PITT, Progr. Chim. Subst. org. nat., 1957, 14 264.
- 66 W.G. DAUBEN et W. TODD WIPKE, Organic Photochemistry, International Symposium, Strasbourg 1964, Butterworths, 1965, p. 539 .
- 67 M. MOUSSERON-CANET, Organic Photochemistry, International Symposium Strasbourg 1964, Butterworths, 1965, p. 481.
- 68 International Union of Pure and Applied Chemistry, J. amer. chem Soc., 1960, 82, 5 583.
- 69 C. von PLANTA, U. SCHWEITER, L. CHOPARD-dit-JEAN, R. RUEGG, K. KOFLER et O. ISLER, Helv. chim. Acta, 1962, 45, 548.
- 70 P. de TRIBOLET et H. SCHINZ, Helv. chim. Acta, 1954, 37, 1 799.
- 71 R. ADAMS, Organic Reactions, Wiley, Vol. I, 1942, p. 50.

- 72 L.F. FIESER et W.S. JOHSON, J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 575.
- 73 I. HEILBRON, E.R.H. JONES, D.G. LEWIS, R.M. RICHARDSON et B.C.L. WEDON, J. chem. Soc. 1949, 737.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PRELIMINAIRE A L'ETUDE PHOTOCHEMIQUE DE SYSTEMES POLYENI- QUES</u>	2
I - Polyènes	
II - Etude photochimique	
<u>CHAPITRE I</u> -	10
I - Introduction aux transformations photochimiques	
II - Application à l'isomérisation de systèmes polyéniques.	
<u>CHAPITRE II</u> - DIENES	19
I - Irradiation de systèmes diéniques	
II - Auto-oxydation de la photo β ionone	
<u>CHAPITRE III</u> - TRIENES	
I - Méthodes de préparation de triènes à partir de la β ionone	39
II - Esters β ionylidène acétiques stéréoisomères	
1) Préparation	
2) Etude spectrale	
3) Irradiation	
III - Alcools β ionylidène éthyliques stéréoisomères	
1) Préparation	
2) Etude Spectrale	
3) Irradiation	
<u>CHAPITRE IV</u> - TETRAENES	63
1) Préparation des β ionylidène crotonates de méthyle stéréoisomères	
2) Etude spectrale	
3) Irradiation	
<u>CONCLUSION</u>	74
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	76
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	106

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,

Vu et approuvé
Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

